This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

CLIPPEDIMAGE= JP406333772A

PAT-NO: JP406333772A

9 4

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06333772 A

TITLE: THIN FILM CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: December 2, 1994

INVENTOR-INFORMATION: NAME FUJII, AKIYUKI TOMOSAWA, ATSUSHI FUJII, SATORU

TAKAYAMA, RYOICHI

INT-CL (IPC): H01G004/06; H01B003/12; H01G004/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a thin film capacitor allowing it to chieply obtain a thin

film capacitor showing high orientation from the initial film formation and to

be small-sized and of big capacity by having an inductive thin film layer of a

perovskite type inductive thin film layer oriented to the face (100) and forming an NaCl oxide layer oriented to (100) or a spinel type oxide thin film

layer oriented to (100) on either part lower than that.

CONSTITUTION: A platinum film 2 as a metal electrode is provided on an Si

substrate 1, thereon an NiO film 3 as an NaCl type oxide thin film oriented to a face (100) is provided, thereon a Ba<SB>0.7</SB>Sr<SB>0.3</SB>TiO<SB>3</SB> film 4 as a perovskite type inductor thin film oriented to the face (100) is provided and further a platinum film 5 as a metal electrode is provided. A (100) orientation film can be obtained regardless of a kind of a foundation substrate for being made of low cost by using plasma CVD as a film-forming method of the NaCl type oxide thin film and a spinel type oxide thin film as a foundation film.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO
KWIC

Title of Patent Publication - TTL:

THIN FILM CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

Abstract - FPAR:

PURPOSE: To provide a thin film capacitor allowing it to chieply obtain a thin

film capacitor showing high orientation from the initial film formation and to

be small-sized and of big capacity by having an inductive thin film layer of a

perovskite type inductive thin film layer oriented to the face (100) and forming an NaCl oxide layer oriented to (100) or a spinel type oxide

thin film layer oriented to (100) on either part lower than that.

Abstract - FPAR:

CONSTITUTION: A platinum film 2 as a metal electrode is provided on an Si substrate 1, thereon an NiO film 3 as an NaCl type oxide thin film oriented to a face (100) is provided, thereon a Ba<SB>0.7</SB>Sr<SB>0.3</SB>TiO<SB>3</SB> film 4 as a perovskite type inductor thin film oriented to the face (100) provided and further a platinum film 5 as a metal electrode is provided. A (100) orientation film can be obtained regardless of a kind of a foundation substrate for being made of low cost by using plasma CVD as a film-forming method of the NaCl type oxide thin film and a spinel type oxide thin film as a foundation film.

01/17/2003, EAST Version: 1.03.0002

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-333772

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51) Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
H01G	4/06	102	9174-5E		
H01B	3/12	303	9059-5G		
H01G	4/12	400			

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 18 頁)

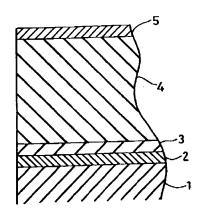
		香堂雨 水	木間水 間水項の数14 UL (宝 18 貝)
(21)出顧番号	特顧平6-50393	(71)出顧人	000005821 松下電器産業株式会社
(22)出顧日	平成6年(1994)3月22日	(72)発明者	大阪府門真市大字門真1006番地 藤井 映志
(31)優先権主張番号 (32)優先日	特願平5-66317 平 5 (1993) 3 月25日		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先相 (33) 優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	友彈 淳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	藤井 覚 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒋膜コンデンサ及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】誘電体薄膜層が(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層4であり、それより下のいずれかの部分に(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層3または(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層を形成することにより、成膜初期から高い配向性を示す薄膜コンデンサを安価に得ることができ、小型化・大容量化を可能とする薄膜コンデンサを提供する。

【構成】Si基板1上に金属電極としての白金膜2を設け、その上に(100) 面に配向したNaCl型酸化物薄膜としてのNiO 膜3を設け、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBao.7Sro.3TiOa膜4を設け、さらに金属電極としての白金膜5を設ける。下地膜であるNaCl型酸化物薄膜やスピネル型酸化物薄膜の成膜方法としてプラズマCVDを用いることにより、下地基板の種類にかかわらず(100)配向膜が得られ、低コスト化ができる。



- 1 S i 基板
- 2 全属電極(白金膜)
- 3 NaCl型酸化物薄膜(NiO膜)
- 4 ペロプスカイト型誘電休苺膜 (Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ 膜)
- 5 全層電極(白金膜)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されている薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜層が、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層より下のいずれかの部分に、(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することを特徴とする薄膜コンデンサ。

【請求項2】 下部電極とペロブスカイト型誘電体薄膜層との間に、(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有する請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項3】 ペロブスカイト型誘電体薄膜が、(Ba 1-x Srx) TiO3 (0≤x≤1.0)またはPb {(Mg1/3, Nb2/3)1-y Tiy}O3 (0≤y≤ 20 1.0)である請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項4】 NaC1型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項5】 スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト 及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を 主成分とする酸化物薄膜である請求項1に記載の薄膜コ ンデンサ。

【請求項6】 非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項7】 非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層が形成され、その上に(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている請求項1に記載の薄40膜コンデンサ。

【請求項8】 非電極基板上に(100)に配向された NaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が 形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカ イト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形 成されている請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項9】 非電極基板上に(100)に配向された ストロンチウムをベースにしたセラミックスは、チタンスピネル型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が 酸パリウム系に比べて誘電率は低いが、温度特性が良く形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカ 誘電損失も少ないといった特長を有する。また、バリウイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形 50 ムや鉛などの添加剤を加えてキュリー点をシフトさせる

成されている請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項10】 電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されており、前記両電極がスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法及びプラズマCVD法から選ばれる少なくとも一つの方法を用いて形成されている薄膜コンデンサの製造方法であって、前記下部電極の下面または上面にプラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、前記上部電極より下層にプラズマCVD法を用いて(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成することを特徴とする薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項11】 下部電極の上に、プラズマCVD法を 用いて(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層 及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層か ら選ばれる少なくとも一つの層を形成し、その上にペロ ブスカイト型誘電体薄膜層を形成する請求項10に記載 の薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項12】 ペロブスカイト型誘電体薄膜が、(Ba1-x Srx) TiO3 (0≤x≤1.0) またはPb{(Mg1/3, Nb2/3)1-y Tiy}O3 (0≤y≤1.0) である請求項10に記載の薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項13】 NaC1型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つである請求項10に記載30 の薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項14】 スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜である請求項10に記載の薄膜コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ペロブスカイト型結晶 層を有する小形化薄膜コンデンサおよびその製造方法に 関する。

0 [0002]

【従来の技術】ペロブスカイト型結晶構造を有するチタン酸バリウム(BaTiO3)系セラミックスは、高い抵抗率と優れた誘電特性を有するため、コンデンサ材料を中心として幅広く利用されている。一方、チタン酸ストロンチウム(SrTiO3)は、約110K以上の温度においては立方晶であり、常誘電体である。チタン酸ストロンチウムをベースにしたセラミックスは、チタン酸バリウム系に比べて誘電率は低いが、温度特性が良く誘電損失も少ないといった特長を有する。また、バリウムや鉛などの添加剤を加えてキュリー点をシフトさせる

ことにより、常温において常誘電性で高誘電率のセラミックスが得られ、高周波・高電圧用コンデンサとして幅広く利用されている。また、代表的な緩和型強誘電体の一つであるPb(Mg1/3, Nb2/3)O3とチタン酸鉛の複合材料であるPb{(Mg1/3, Nb2/3)1-yTiy}O3の複合ペロブスカイト構造化合物は、チタン酸バリウム系誘電体に比べて、大きな比誘電率と良好な直流バイアス特性を有するため、小型大容量積層コンデンサ等に応用されている。

【0003】近年、電子部品の小型軽量化や半導体デバ 10 イスの高集積化の動きが強まる中で、チタン酸バリウム系誘電体材料、チタン酸ストロンチウム系誘電体材料、Pb{(Mg1/3, Nb2/3)1-y Tiy}O3系誘電体材料などといった誘電率の大きなペロブスカイト型結晶構造の酸化物材料を薄膜化することにより小型大容量のコンデンサを作製することが可能となることから、様々な方法により薄膜化の研究が盛んに行われている。

【0004】上記誘電体薄膜の成膜方法としては、従来 よりスパッタ法が用いられてきた (例えば、K.Iijima e t al., J. Appl. phys., vol. 60, No. 1, pp361-367(1986)). しかし、成膜速度が遅い (<1 Onm/min)、MgOなど の高価な単結晶基板を必要とする、組成制御が困難であ るなどの問題がある。最近盛んに研究されているゾル・ ゲル法は、組成制御が容易であり、多成分系薄膜の成膜 方法としては適しているが、膜質や段差被覆性などに問 題があり、工業生産技術としては不適である。CVD法 は、組成制御が容易である、大面積基板上に成膜でき る、段差被覆性がよいなどの利点をもっており、ペロブ スカイト型誘電体薄膜の成膜方法としては優れた方法で ある(例えば、M.Okada et al., Jpn. J. Appl. phys., vol. 30 る。 28, No. 6, pp1030-1034(1989))。また、スパッタ法に比 べると一桁近い高速成膜が可能である。しかし、CVD 法による上記誘電体薄膜の成膜速度は約3μm/h程度 であり、例えば厚み2μmの誘電体層 [例えば、BaT i O3] の成膜に約40分も必要である (例えば、B.S. Kwak et al., J. Appl. phys., vol. 69, No. 2, pp767-772(199 1))。従って安価な薄膜コンデンサを作製するために は、さらに高速成膜する必要がある。また、スパッタ法 やCVD法などいずれの成膜方法においても、電極とし ての金属基板や金属薄膜上に直接誘電体薄膜を形成する 40 場合、膜成長初期に結晶性の優れない層(初期層)が存 在する。コンデンサの誘電体層を薄膜化すなわち薄くす ることにより容量を大きくする際に、初期層の存在によ り電気特性が低下する。

【0005】一方、プラズマCVD法はプラズマの活性 さとCVD反応を利用した成膜方法であり、活性なプラ ズマによる出発原料の分解・励起を行うことで、上記C VD法と比較して、低温での成膜や高速成膜を可能とす る(例えば、E.Fujii et al.,Jpn.J.Appl.phys.,vol.3 2.No.108 pp1527-1529(1993) および A Tomozawa et al., Journal of Magnetic Society of Japan, vol.17, No.2, pp319-322(1993)).

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記従来のプラズマCVD法は上記誘電体薄膜を成膜した場合においても、スパッタ法やCVD法の場合と同様に、膜成長初期に結晶性の優れない初期層が存在する。このため、前記ペロブスカイト型結晶構造の酸化物薄膜は、(100)面に切り出したNaClや(001)面に切り出したLaAlO3等の単結晶基板上にエピタキシャル成長させることが必要になり、高価なものになるという問題があった。

【0007】本発明は、前記従来の問題を解決するため、成膜初期から高い結晶性と配向性を示す薄膜コンデンサを安価に得ること、及び小型化・大容量化を可能とする薄膜コンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の薄膜コンデンサは、電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されている薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜層が、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層より下のいずれかの部分に、(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することを特徴とする

【0009】前記構成においては、下部電極とペロブスカイト型誘電体薄膜層との間に、(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することが好ましい。

【0010】また前記構成においては、ペロブスカイト型誘電体薄膜が、(Ba_{1-x} Sr_{x}) TiO_{3} ($0 \le x \le 1$. 0)またはPb (($Mg_{1/3}$, $Nb_{2/3}$) $_{1-y}$ Ti_{y} O_{3} ($0 \le y \le 1$. 0)であることが好ましい。

【0011】また前記構成においては、NaC1型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0012】また前記構成においては、スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜であることが好ましい。

VD法と比較して、低温での成膜や高速成膜を可能とす 【0013】また前記構成においては、非電極基板上に る (例えば、 E. Fujii et al., Jpn. J. Appl. phys., vol.3 直接下部電極が形成され、その上に (100) に配向さ 2,No. 10B, pp1527-1529(1993), および、A. Tomozawa et 50 れたNaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に (10

0)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0014】また前記構成においては、非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層が形成され、その上に(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0015】また前記構成においては、非電極基板上に (100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に (100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0016】また前記構成においては、非電極基板上に(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0017】次に本発明の薄膜コンデンサの製造方法は、電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されており、前記両電極がスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法及びプラズマCVD法から選ばれる少なくとも一つの方法を用いて形成されている薄膜コンデンサの製造方法であって、前記下部 30電極の下面または上面にプラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaС1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、前記上部電極より下層にプラズマCVD法を用いて(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成することを特徴とする。

【0018】前記構成においては、下部電極の上に、プラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaC 1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル 40 型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成 し、その上にペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成する ことが好ましい。

【0019】また前記構成においては、ペロブスカイト型誘電体薄膜が、(Ba1-x Srx) TiO3 (0≤x ≤1.0)またはPb{(Mg1/3, Nb2/3)1-y Tiy}O3 (0≤y≤1.0)であることが好ましい。【0020】また前記構成においては、NaC1型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つで50

あることが好ましい。

【0021】また前記構成においては、スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜であることが好ましい。

6

[0022]

【作用】前記した本発明の構成によれば、電極としての 金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部 電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄 10 膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極 が形成されている薄膜コンデンサであって、前記誘電体 薄膜層が、(100)面に配向したペロブスカイト型誘 電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層より下のいず れかの部分に、(100)に配向されたNaC1型酸化 物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物 薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することに より、成膜初期から高い結晶性と配向性を示す薄膜コン デンサを安価に得ることができ、小型化・大容量化を可 能とする薄膜コンデンサを実現できる。すなわち、誘電 体薄膜層の膜形成初期に存在していた初期層による特性 の低下を少なくするかなくすことが可能となる。これ は、(100)に優先配向したNaC1型酸化物下地膜 またはスピネル型酸化物下地膜またはこれらの酸化物薄 膜上に形成した(100)に配向した白金下地膜の結晶 配列の影響を受け、膜形成初期から結晶性の良好な誘電 体薄膜が形成可能となることによる。また、下地膜であ るNaCl型酸化物薄膜やスピネル型酸化物薄膜の成膜 方法としてプラズマC V Dを用いることにより、下地基 板の種類にかかわらず(100)配向膜が得られる。す なわち、高価な単結晶基板を用いる必要がなくなる。さ らに、誘電体薄膜の成膜方法としてプラズマCVDを用 いることにより、高速で広い面積の成膜が可能となるこ とから、スパッタ法やCVD法など従来の成膜方法を用 いた場合と比較して製造にかかる時間を大幅に短縮で き、低コスト化が可能となる。

【0023】前記において、ペロブスカイト型誘電体薄膜層は、 $0.1\sim3\mu$ mの厚さが好ましく、NaC1型酸化物薄膜層及びスピネル型酸化物薄膜層は、 $20nm\sim3\mu$ mの厚さが好ましい。

- 40 【0024】前記において好ましい一例として、下部電極とペロブスカイト型誘電体薄膜層との間に、(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を存在させることができる。 【0025】また前記において好ましい一例として、ペロブスカイト型誘電体薄膜として、(Bai-x Srx)TiO3 (0≤x≤1.0)またはPb {(Mg1/3.1)
 - TiO3 (0 \leq x \leq 1.0)またはPb $\{$ (Mg $_{1/3}$, Nb $_{2/3}$) $_{1-y}$ Ti $_y$ $\}$ O3 (0 \leq y \leq 1.0)を使用できる。
- 0 【0026】また前記において好ましい一例として、N

aC1型酸化物薄膜として、マグネシウム酸化物薄膜、 コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれ る少なくとも一つを使用できる。

【0027】また前記において好ましい一例として、スピネル型酸化物薄膜として、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜を使用できる。

【0028】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜が形成され、そ 10の上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0029】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層が形成され、その上に(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0030】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0031】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜 30層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0032】次に本発明の薄膜コンデンサの製造方法の構成によれば、前記薄膜コンデンサを効率良く合理的に製造できる。前記において一例として、下部電極の上に、プラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、その上にペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成できる。

【0033】また前記において一例として、ペロブスカイト型誘電体薄膜が、(Ba_{1-x} Sr_x) TiO_3 (0 $\le x \le 1$. 0)またはPb ($Mg_{1/3}$, $Nb_{2/3}$) 1-y Tiy O_3 ($0 \le y \le 1$. 0)であることが、成膜初期からの高い配向性を得るために好ましい。

【0034】また前記において一例として、NaC1型 酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物 薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一 つであると、成膜初期からの高い配向性を得るために好 ましい。 【0035】また前記において一例として、スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜であると、成膜初期からの高い配向性を得るために好まし

[0036]

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に 説明する。

(実施例1)図1において、Si基板1上に、金属電極としての白金膜2を設け、この白金膜2上に、(100)面に配向したNaCl型酸化物薄膜としてのNiO膜3を設け、このNiO膜3上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBao.7 Sro3 TiO3 膜4を設け、さらに金属電極としての白金膜5を設けている。

【0037】図2において、反応チャンバー6内には、 基板回転機構12のついた基板加熱ヒータ内臓の電極7 と、高周波電源(13.56Mz)9が接続された電極8が対向 して設けられ、電極7は設置されその下方には金属電極 として白金膜2を形成したSiウエハー1などの下地基 板10が設置されている。また、反応チャンバー6の側 面には反応チャンバー6を低圧に保つための排気系11 が設けられている。

【0038】一方、原料の入った気化器13,14,15,16,17,18は、バルブ19,20,21,22,23,24を介してキャリアガスのアルゴンボンベ31に接続されており、バルブ25、26、27、28、29、30の開閉により原料ガスとキャリアガスの反応チャンバー6内への導入が制御される。また、酸素ボンベは32は、下地基板10(白金膜を形成したSi基板)と電極8の間に開口するバイブに接続されている。

【0039】ここで、実施例1における薄膜コンデンサ の製造方法について説明する。まず、Si基板上にrf マグネトロンスパッタ装置によりPt膜を100nm形 成する。スパッタ条件は、プラズマパワー50W、基板 温度600℃、ガス圧1.4Pa、スパッタ時間14分 である。次に、このPt膜を形成したSi基板 (Pt膜 /Si基板)を、図2に示したプラズマCVD装置の基 40 板加熱ヒータ内臓の電極7に取り付け、600℃に加熱 した後、NaC1酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘 電体薄膜を作製する。以下に、プラズマCVDによるN aC1酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜の 作製について詳細に説明する。出発原料として、βージ ケトン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート {N i (acac)2 · H2 O、acac= C5 H7 O2)、バリウム ジピパロイルメタン {Ba (DPM) 2 、DPM= C11 H19O2 }、ストロンチウムジピバロイルメタン {Sr (DPM) 2 } およびテトライソプロポキシチタン {T 50 i (C₃ H₇ O)₄ } を用いた。 図2のプラズマCVD

装置における気化器17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナート、気化器13にバリウムジピバロイルメタン、気化器14にストロンチウムジピバロイルメタン、気化器15にテトライソプロポキシチタンを入れ、それぞれ160℃、235℃、240℃、40℃に加熱し保持しておく。バルブ23、29を開きアルゴンキャリア(流量20SCCM)とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素(流量10SCCM)を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生(電力1.4W/cm²)させ、1分間減圧下(5Pa)で反応を行い、600℃に加熱した下地基板(120回転/分)10上にNiO膜

を20 nm成膜し、バルブ23, 29を閉じた。

【0040】さらに引き続き真空を保ったままバルブ1 9, 20, 21, 25, 26, 27を開き、キャリアガ ス (気化器13、14、15にそれぞれ流量25、2 5、5SCOM) により、バリウムジピバロイルメタン、ス トロンチウムジピバロイルメタン} およびテトライソプ ロポキシチタンの蒸気を反応ガスである酸素(流量10 SCCM) とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ 20 中(電力1.4W/cm²)で16分間減圧下(7Pa) で反応を行い、NiO膜上にBai-x Srx TiO3 膜 を2μm成膜し、Bai-x Srx TiO3 /NiO膜を 作製した。そして、Bai-x Srx TiO3 /NiOを 形成した下地基板を真空チャンバーから取り出し、スパ ッタ法により対向電極(白金膜)を100nm形成し、 薄膜コンデンサ (試料番号1-a)を作製した。スパッ タ条件は、プラズマパワー50W、基板温度600℃、 ガス圧1.5Pa、スパッタ時間15分である。

【0041】また比較のために、スパッタ法によりSi 30 基板上に形成した白金膜上にNiO膜を作製せずに直接 Ba1-x Srx TiO3 膜を同様にプラズマCVD法 で、対向電極(白金)をスパッタ法で形成した薄膜コン デンサ(試料番号1-b)を作製した。

【0042】電子線マイクロアナライザーにより膜組成を解析したところ、薄膜コンデンサ(1-a)および(1-b)いずれも誘電体層はBao.7 Sro.3 TiO

3 であった。

【0043】LCRメータにより測定した薄膜コンデンサ (1-a) および (1-b) の室温における比誘電率、誘電損失 (1kHz, 1V) は、薄膜コンデンサ (1-a) がそれぞれ4200、1.4%であり、薄膜コンデンサ (1-b) は、それぞれ2800、1.8%であった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ (1-a)、 (1-b) ともに 10^9 $\Omega \cdot cm以上であった。直流破壊電圧は、薄膜コンデンサ <math>(1-a)$ が1.8MV/cm、薄膜コンデンサ (1-b) が1.4MV/cmであった。

10

【0044】つぎに、Si基板上に形成した白金膜上に本成膜方法における上記成膜条件で、NiO膜、Ba0.7 Sro.3 TiO3 / NiO膜を成膜し、反射高速電子線回折(RHEED)およびX線回折により結晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果NiO膜は(100)面に配向していた。そして、下地膜としてNiOの(100)配向膜を用いることにより、Ba0.7 Sro.3 TiO3 / NiO膜におけるBa0.7 Sro.3 TiO3 層は、直接基板上に形成した場合と比較して、強い(100)配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。

【0045】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、Bao.7 Sro.3 TiO3 /NiO膜の破断面と表面を観察した。その結果、Bao.7 Sro.3 TiO3 層は非常に緻密で粒径は約0.20μmであった。

【0046】NaC1型酸化物膜として、上記Ni酸化物以外にCo酸化物膜やMg酸化物膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なるBal-x Srx TiO3膜を用いた場合や、Pb{(Mg1/3, Nb2/3)1-y TiyO3膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記NaC1型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表1に示す。

【0047】 【表1】

_

						, .	1 4	
	科斯	Naci型酸化剂	下地層	ペロプスカイト電話電気	層	薄膜:	コンデン	サ電気特性
	番号	組成	膜厚	組成	膜厚	比誘電率	tanō	直流破壞電圧
\ni	1 - a	(Nio)	20 (nm)	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	2.0	4200	1.4(%)	1.8(MV/cm)
	1 - b	なし	-		(gm)	2800	1.8	1.4
	1 - c	Li _{0.2} Ni _{0.8} o	50	BaTiO ₃	0.4	1800	2.0	1.5
	1 – d	なし	-			1400	2.8	1.0
	1 – e	CoO	40	SrTiO ₃	1.7	360	1.8	2.0
	1 – f	なし	_	-		300	2.5	1.7
	1 - g	Li _{0.3} Co _{0.7}	100	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TtO ₃	4.0	3700	1.5	2.0
	1 – h	なし	-			3200	1.8	2.0
ı	1 – i	MgO	15	Ba _{0.2} Sr _{0.8} TiO ₃	2.8	1400	1.8	1.7
	1 – j	なし	-	0.2 0.0		1100	1.9	1.5
	1 – k	Li _{0.2} Ni _{0.8} O	60	Pb (Mg _{1/8} , Nb _{2/3}) _{0.3} Ti _{0.7} 0 ₃	1.0	10500	2.2	1.4
	1-1	なし	-			8800	8.6	1.0
	1 – m	Li _{0.2} Ni _{0.8} 0	150	PbTiO ₃	3.2	320	1.5	1.5
ſ	1 – n	なし	-			170	2.8	1.2
ſ	1 – o	NiO	30	Pb(Mg _{1/3} .Nb _{2/3})0 ₃	2.6	9900	2.0	1.4
	1-p	なし	-	1,0 0,0 0		8600	2.4	1.3
	1-q	Li _{0.4} NI _{0.6} O	90	Pb(Mg _{1/8} .Nb _{2/8}) _{0.5} Ti _{0.5} 0 ₃	0.5	7600	2.2	1.4
ı	1 – r	なし	-			7000	2.3	1.2
	1 - s	Li _{0.1} Ni _{0.9} 0	80	Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.8} T1 _{0.2} 0 ₃	1.8	12000	2.1	1.5
Ĺ	1 – t	なし				11000	2.3	1.4

(備考)

1-a, c, e, g, i, k, m, o, q, s は本実施例 1-b, d, f, h, j, l, n, p, r, t は比較例

【0048】なお出発原料として、NaC1型酸化物膜の作製にはβージケトン系金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製には、パリウム源にBa(DPM)2、チタン源にTi(C3 H7 O)4およびTi(DPM)2・(C3 H7 O)2、鉛源にPb(DPM)2およびPb(C2 H5)4、マグネシウム源にMg(DPM)2およびMg(acac)2、ニオブ源にNb(C2 H5O)5およびNb(DPM)2・C13を用いた。【0049】また、金属電極として、Pt以外の金属材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合金、網などを用いた場合や、それたの時間もはトレフス、

【0048】なお出発原料として、NaC1型酸化物膜 *パッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法のの作製にはβージケトン系金属錯体を用いた。ペロブス 40 何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コンカイト型誘電体薄膜の作製には、パリウム源にBa(D デンサが得られることを確認した。

【0050】(実施例2)図3において、Si基板35上に、金属電極としての白金膜36を設け、この白金膜36上に、(100)面に配向したスピネル型酸化物薄膜としてのNio.5 Fe2.5 O4 膜37を設け、このNio.5 Fe2.5 O4 膜37上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBao.8 Sro.2 TiO3 膜38を設け、さらに金属電極としての白金膜39を設けている。

金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてス*50 【0051】ここで、実施例2における薄膜コンデンサ

の製造方法について説明する。まず、Si基板上に、r fマグネトロンスパッタ装置によりPt膜を100nm 形成する。スパッタ条件は、プラズマパワー50W、基 板温度600℃、ガス圧1.4Pa、スパッタ時間14 分である。次に、このPt膜を形成したSi基板(Pt 膜/Si基板)を、図2に示したプラズマCVD装置の 基板加熱ヒータ内臓の電極7に取り付け、600℃に加 熱した後、スピネル型酸化物薄膜およびペロブスカイト 型誘電体薄膜を作製する。ここで、プラズマCVDによ るNaCl酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄 膜の作製について詳細に説明する。 出発原料には8-ジ ケトン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート {N i (acac)2 · H2 O、acac= C5 H7 O2 }、鉄アセチ ルアセトナート {Fe(acac)3}、バリウムジピバロイ ルメタン {Ba (DPM) 2 、DPM= C₁₁ H 1902 }、ストロンチウムジピバロイルメタン {Sr (DPM) 2 } およびテトライソプロポキシチタン {T i (C₃ H₇ O)₄ }を用いた。

【0052】図2のプラズマCVD装置における気化器 17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナー ト、気化器18に鉄アセチルアセトナート、気化器13 にバリウムジピバロイルメタン、気化器14にストロン チウムジピバロイルメタン、気化器15にテトライソプ ロポキシチタンを入れ、それぞれ160℃、130℃、 235℃、235℃、40℃に加熱し保持しておく。バ ルブ23、24、29、30を開きアルゴンキャリア (気化器17、18にそれぞれ流量20SCOM、30SCC M)とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と鉄 アセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素 (流量15SCCM)を排気系11により減圧された反応チ 30 ャンバー6内に導入し、プラズマを発生(電力1.4W /c㎡)させ、2分間減圧下(5 P a)で反応を行い、 550℃に加熱した下地基板(120回転/分)10上 にNix Fe^{3-x} O4 膜を50nm成膜し、バルブ2 3,24、29、30を閉じた。

【0053】さらに引き続き真空を保ったままバルブ19,20,21,25,26,27を開き、キャリアガス(気化器13、14、15にそれぞれ流量25、30、5SCCM)により、バリウムジピバロイルメタン、ストロンチウムジピバロイルメタン}およびテトライソプ40ロボキシチタンの蒸気を反応ガスである酸素(流量10SCCM)とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ中(電力1.4W/cm²)で15分間減圧下(7Pa)で反応を行い、Ni^IFe^{3-I}O₄膜上にBa_{I-I}Sr_ITiO₃/Ni_IFe_{3-I}O₄膜を作製した。そして、Ba_{I-I}Sr_ITiO₃/Ni_IFe_{3-I}O₄を形成した下地基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ法により対向電極(白金膜)を100nm形成し、薄膜コンデ

ンサ (試料番号2-a)を作製した。スパッタ条件は、 プラズマパワー60W、基板温度550℃、ガス圧2P a、成膜時間15分である。

14

【0054】また比較のために、スパッタ法によりSi基板上に形成した白金膜上にNixFe3-x O4 膜を作製せずに直接Ba1-x Srx TiO3 膜を同様にプラズマCVD法で、対向電極(白金)をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ(試料番号2-b)を作製した。

【0055】電子線マイクロアナライザーにより膜組成を解析したところ、薄膜コンデンサ(2-a)の下地層はNio.5 Fe2.5 O4 で、薄膜コンデンサ(2-a)および(2-b)の誘電体層はいずれもBao.8 Sro.2 TiO3 であった。

【0056】LCRメータにより測定した薄膜コンデン サ(2-a)および(2-b)の室温における比誘電 率、誘電損失(1kHz、1V)は、薄膜コンデンサ (2-a)がそれぞれ3100、2.0%であり、薄膜 コンデンサ (2-b) はそれぞれ2800、2.9%で あった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ(2-a)、(2b) ともに10° Ω·cm以上であった。直流破壊電圧 は、薄膜コンデンサ (2-a) が1.7MV/cm、薄 膜コンデンサ(2-b)が1.2MV/cmであった。 【0057】つぎに、Si基板上に形成した白金膜上に 本成膜方法における上記成膜条件で、Ni0.5 Fe2.5 O4 膜、Bao.8 Sro.2 TiO3 膜、Bao.8 Sr 0.2 TiO3 /Ni0.5 Fe2.5 O4 膜を成膜し、反射 高速電子線回折 (RHEED) およびX線回折により結 晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果Nio. 5 Fe2.5 O4 膜は(100)面に配向していた。そし て、下地膜としてNio.5 Fe2.5 O4 の(100)配 向膜を用いることにより、Bao.8 Sro.2 TiO3 / NiO膜におけるBao.8 Sro.2 TiO3 層は、直接 基板上に形成した場合と比較して、強い(100)配向 性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。 【0058】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、B ao.8 Sro.2 TiO3 /Nio.5Fe2.5 O4 膜の破 断面と表面を観察した。その結果、Bao.8 Sro.2 T i O3 層は非常に緻密で粒径は約0.22 μmであっ

0 【0059】スピネル型酸化物膜として、上記以外の組成の膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なる Bai-x Srx TiO3 膜を用いた場合や、Pb { (Mg1/3, Nb2/3) 1-y TiyO3 膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記スピネル型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表2に示す。

[0060]

【表2】

次本ル型酸化物下地層 ペロブスカイト型誘電体層 薄膜コンデンサ電気特性 一番時間 大野電車 は a n d 自流破壊電阻 2-a Ni _{0.5} Fe _{2.5} O ₄ 50 (nm) 2-b なし - 2800 2.9 1.2 2-c 2n _{0.2} Fe _{2.8} O ₄ 60 Ba _{0.8} Sr _{0.7} TiO ₃ 4.0 1500 1.9 1.					1 7			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	試料	パネル型酸化物	下地層	ペロプスカイト型誘電	ペロプスカイト型誘電体層			サ電気特性
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	番号	組成	膜厚	組 成	膜厚	比誘軍率	tanδ	直流破壞電圧
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-a	Ni _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	50	Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃	1.6	3100	2.0(%)	1.7(MY/cm)
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			i		(pm)			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-b	なし	-			2800	2.9	1.2
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-c	Za _{0.2} Fe _{2.8} 0 ₄	60	Ba _{0.3} Sr _{0.7} TiO ₃	4.0	1500	1.9	1.9
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-d	なし	_			1200	3.0	1.4
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-e	000.4Fe2.604	50	BaT10 ₈	2.3	1900	2.4	1.5
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2- f	なし	-			1600	3.6	1.4
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-g	Co304	40	SrT103	0.6	320	1.4	1.9
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-h	なし	-			190	2.0	1.4
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2-i	MgA 1 2 0 4	40	Рьтіо	1.8	280	2.1	1.4
2-1 12	2~ j	なし	-		i	200	2.8	1.0
2-m Co ₃ O ₄ 30 Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.2} Ti _{0.8} O ₃ 0.4 12000 2.6 1.1	2-k	Mn _{0.3} Fe _{2.7} 0 ₄	70	Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3})0 ₃	2.0	9200	3.0	1.2
.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	2-1	なし	_			8000	4.5	0.7
2-n なし - 9500 8.7 0.8	2-m	Co304	30	Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.2} Ti _{0.8} 0 ₃	0.4	12000	2.6	1.1
	2-n	なし	-			9500	3.7	0.8

(備考)

2-a, c, e, g, i, k, mは本実施例 2-b, d, f, h, j, 1, nは比較例

【0061】なお出発原料として、スピネル型酸化物膜の作製にはβージケトン系金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa(DPM)2、ストロンチウム源にSr(DPM)2、チタン源にTi(C3 H7 O)4およびTi(DPM)2・(C3 H7 O)2、鉛源にPb(DPM)2およびPb(C2 H5)4、マグネシウム源にMg(DPM)2およびMg(acac)2、ニオブ源にNb(C2 H5O)5およびNb(DPM)2・C13を用いた。【0062】さらに、金属電極として、Pt以外の金属材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてスパッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法の何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コンデンサが得られることを確認した。

【0063】(実施例3)図4において、Si基板41 カ1.4W/cm²)させ、3分間減圧下(5Pa)で原 上に、(100)面に配向したNaCl型酸化物薄膜と 応を行い、600℃に加熱した下地基板(120回転/ してのNiO膜42を設け、このNiO膜42上に金属*50 分)10上にNiO膜を60nm成膜し、バルブ23、

*電極としての白金膜43を設け、この白金43上に、 (100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜と してのBao.5 Sro.5 TiO3 膜44を設け、さらに 金属電極としての白金膜45を設けている。ここで実施 例3における薄膜コンデンサの製造方法について説明す る。図2のプラズマCVD装置における気化器17に脱 水処理を行ったニッケルアセチルアセトナート、気化器 40 13にバリウムジピバロイルメタン、気化器14にスト ロンチウムジピバロイルメタン、気化器15にテトライ ソプロポキシチタンを入れ、それぞれ160℃、235 ℃、240℃、40℃に加熱し保持しておく。バルブ2 3、29を開きアルゴンキャリア (流量20SCOM) とと もにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と反応ガスと しての酸素(流量10SCOM)を排気系11により減圧さ れた反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生(電 力1.4W/cm²)させ、3分間減圧下(5Pa)で反 応を行い、600℃に加熱した下地基板(120回転/

29を閉じた。NiO膜/Si基板を室温まで冷却した 後取り出し、rfマグネトロンスパッタ装置により白金 薄膜をNiO膜上に形成した。スパッタ条件は、プラズ マ40W、ガス圧1.0Pa、基板温度600℃、成膜 時間20分である。なお、Pt膜の膜厚は80nmであ る。

【0064】そして、Pt膜/NiO膜/Si基板を室 温まで冷却した後取り出しプラズマCVD装置の電極7 上に取り付け、排気系11により反応チャンバー内を減 圧するとともに、Pt膜/NiO膜/Si基板を600 でに加熱する。Pt膜/NiO膜/Si基板が600℃ まで加熱された後、バルブ19,20,21,25,2 6,27を開き、キャリアガス (気化器13、14、1 5にそれぞれ流量25、3030、5SCOM) により、バ リウムジピバロイルメタン、ストロンチウムジピバロイ ルメタン} およびテトライソプロポキシチタンの蒸気を 反応ガスである酸素(流量1 OSCCM)とともに反応チャ ンバー6内に導入し、プラズマ中(電力1.4W/c m²)で15分間減圧下(7Pa)で反応を行い、Pt 膜上にBai-x Srx TiO3 膜を2.2 μm成膜し、 Bai-x Srx TiO3 / Pt/NiO膜を作製した。 そして、Bai-x Srx TiO3 /Pt/NiO膜を形 成したSi基板を真空チャンバーから取り出し、スパッ 夕法により対向電極(白金膜)を100 nm形成し、薄 膜コンデンサ (試料番号3-a)を作製した。スパッタ 条件は、プラズマ50W、ガス圧1.4Pa、基板温度 600℃、成膜時間15分である。

【0065】また比較のために、スパッタリング法によりSi基板上にNiO膜を作製せずに直接Pt膜を形成し、さらにPt膜上にBa1-1 Sr. TiO3 膜を同様 30 にプラズマCVD法で、対向電極(白金)をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ(試料番号3-b)を作製した。

【0066】電子線マイクロアナライザー(EPMA) により分析した薄膜コンデンサ(3-a)および(3-b)の誘電体層の組成はBa_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ であった。

【0067】LCRメータにより測定した薄膜コンデン

18 サ(3-a)および(3-b)の室温における比誘電 率、誘電損失(1kHz、1V)は、薄膜コンデンサ (3-a)がそれぞれ4000、1.7%であり、薄膜 コンデンサ (3-b) はそれぞれ2100、1.8%で あった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ(3-a)、(3b)ともに10° Ω·cm以上であった。直流破壊電圧 は、薄膜コンデンサ(3-a)が1.8MV/cm、薄 膜コンデンサ(3-b)が1.5MV/cmであった。 【0068】つぎに、Si基板上に、本成膜方法におけ る上記成膜条件で、NiO膜、Pt膜、Pt/NiO 膜、Bao.5 Sro.5 TiO3 膜、Bao.5 Sro.5 T i O3/Pt/Ni O膜を成膜し、反射高速電子線回折 (RHEED) およびX線回折により結晶構造及び結晶 配向性の解析を行った。その結果NiO膜は(100) 面に配向していた。Pt膜は無配向であった。そして、 下地膜としてNiOの(100)配向膜を用いることに より、Pt/NiO膜におけるPt層は(100)に配 向していた。また、下地膜としてPtの(100)配向 膜を用いることにより、Bao.5 Sro.5 TiO3 /P 20 t/NiO膜におけるBao.5 Sro.5 TiO3 層は、 直接基板上に形成した場合と比較して、強い(100) 配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。 【0069】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、B ao.5 Sro.5 TiO3 /Pt/NiO膜の破断面と表 面を観察した。その結果、Bao.5 Sro.5 TiO3 層 は非常に緻密で粒径は約0.2µmであった。 【0070】NaC1型酸化物膜として、上記Ni酸化 物以外にCo酸化物膜やMg酸化物膜を用いた場合や、 誘電体薄膜として組成の異なるBa1-x Srx TiO3 膜を用いた場合や、Pb { (Mg1/3 , Nb2/3) 1-y Tiy } O3 膜を用いた場合においても同様に、下地層 として上記NaC1型酸化物膜を用いることにより、直 接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より

良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な

結果を表3に示す。 【0071】 【表3】

	7		•	T				
2019	Naci型酸们		Pt膜	ペロブスカイト型素電	ペロプスカイト型蒸電体層			サ電気特性
番号	組成	膜厚	膜厚	租成	膜厚	比誘電車	tand	直流破壊電用
3 – a	Nio	60 (nm)	80	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	2.2	4000	1.700	1.8(NV/cm)
3-b	なし	-	(na)		(pm)	2100	1.8	1.5
3-c	CoO	800	150	Ba _{0.9} Sr _{0.1} T10 ₃	0.5	2700	1.9	1.5
3~d	なし	1-	İ			0001	3.0	0.9
3-e	NiO	20	40	Ba _{0.2} Sr _{0.8} TiO ₃	2.0	1050	0.9	2.0
3-f	なし	-		0.5 0.6 5	1	720	2.4	1.4
3-g	Li _{0.4} Co _{0.6} 0	100	80	BaTiO ₃	3.3	1900	1.7	2.0
3-h	なし	-				1450	1.9	1.7
3 – i	Li _{0.2} Co _{0.8} 0	90	80	SrTiO ₈	8.1	400	1.3	1.7
3-j	なし	-	-			820	2.0	1.5
3-k	MgO	100	200	Pb(Ng _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.3} T1 _{0.7} O ₃	2.1	9800	2.6	1.2
3-1	なし	-				7900	8.8	0.9
3-m	Li _{0.2} Co _{0.8} O	100	50	Pb7i0 ₃	2.0	240	2.2	1.2
3 – n	なし	-			ŀ	230	3.4	1.1
3-0	MgO	40	100	Pb (Mg _{1/3} - Nb _{2/3}) 0 ₃	2.2	9500	2.0	1.3
3-p	なし			2,0 2,0 0	ı	9000	3.0	0.9
3-q	MgO	60	80	Pb (Mg _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.8} TI _{0.4} O ₈	0.8	6500	2.4	1.0
3-r	なし					4700	4.5	0.6
備考)								

3-a, c, e, g, i, k, m, o, q は本実施例 3-b, d, f, h, j, l, n, p, rは比較例

【0072】なお出発原料として、NaC1型酸化物膜 の作製には8-ジケトン系金属錯体を用いた。ペロブス カイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa (D PM)2、ストロンチウム源にSr(DPM)2、チタ ン源にTi (C3 H7 O) 4およびTi (DPM) 2 · (C3 H7 O)2、鉛源にPb (DPM)2 およびPb (C₂ H₅)₄、マグネシウム源にMg(DPM)₂ お よびMg(acac)2、ニオブ源にNb(C2H 5 O) 5 およびNb (DPM) 2 · C 13 を用いた。

【0073】さらに、金属電極として、Pt以外の金属 材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合 金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてス パッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法の 何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コン デンサが得られることを確認した。

【0074】(実施例4)図5において、Si基板51 上に、(100)面に配向したスピネル型酸化物薄膜と *0.5 Fe2.5 O4 膜52上に金属電極としての白金膜5 3を設け、この白金膜53上に、(100)面に配向し たペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBao.6 Sr 0.4 TiO3 膜54を設け、さらに金属電極としての白 金膜55を設けている。

【0075】ここで、実施例4における薄膜コンデンサ の製造方法について説明する。 出発原料にはβージケト 40 ン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート {Ni(a cac)2 · H2 O、acac= C5 H7 O2 }、鉄アセチルア セトナート {Fe(acac)3 }、バリウムジピバロイルメ タン {Ba (DPM) 2 、DPM= C11H19O2 } 、ス トロンチウムジピバロイルメタン {Sr (DPM) 2 } およびテトライソプロポキシチタン {Ti(C3H 70)4}を用いた。

【0076】図2のプラズマCVD装置における気化器 17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナー ト、気化器18に鉄アセチルアセトナート、気化器13 してのNio.5 Fez.5 O4 膜52を設け、このNi *50 にバリウムジピバロイルメタン、気化器14にストロン チウムジピバロイルメタン、気化器15にテトライソプロボキシチタンを入れ、それぞれ160℃、130℃、235℃、235℃、40℃に加熱し保持しておく。バルブ23、24、29、30を開きアルゴンキャリア(気化器17、18にそれぞれ流量20SCM、30SCC M)とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と鉄アセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素(流量15SCCM)を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生(電力1.4W/cm²)させ、4分間減圧下(5Pa)で反応を行い、550℃に加熱した下地基板(120回転/分)10上にNix Fei-x O4 膜を90nm成膜し、バルブ23、24、29、30を閉じた。

【0077】Nix Fe1-x O4 膜を形成したSi基板を室温まで冷却した後取り出し、rfマグネトロンスパッタ装置により白金薄膜をNix Fe^{3-x} O4 膜上に形成した。スパッタ条件は、プラズマ40W、ガス圧1.0Pa、基板温度600℃、成膜時間25分である。なお、Pt膜の膜厚は100nmである。

【0078】そして、Pt/Nix Fe3-x O4 膜を形 成したSi基板を室温まで冷却した後取り出しプラズマ CVD装置の電極7上に取り付け、排気系11により反 応チャンバー内を減圧するとともに、600℃に加熱す る。Pt/Nix Fe3-x O4 膜を形成したSi基板が 600℃まで加熱された後、バルブ19, 20, 21, 25, 26, 27を開き、キャリアガス (気化器13、 14、15にそれぞれ流量25、30、5SCCM) によ り、バリウムジピバロイルメタン、ストロンチウムジピ バロイルメタン) およびテトライソプロポキシチタンの 蒸気を反応ガスである酸素(流量10SCOM)とともに反 30 応チャンバー6内に導入し、プラズマ中(電力1.4W /cm²)で15分間減圧下(7Pa)で反応を行い、P t/NixFe1-x O4 膜上にBa1-x Srx TiO3 膜を約1.9μm成膜し、Bai-xSrx TiO3/P t/Nix Fe^{3-x} O4 膜を作製した。そして、Ba 1-1 Sr. TiO3 /Pt/Ni¹ Fe³⁻¹ O4 を形成 したSi基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ 法により対向電極(白金膜)を100nm形成し、薄膜 コンデンサ(試料番号4-a)を作製した。スパッタ条 00℃、成膜時間15分である。

【0079】また比較のために、Si基板上にPt/N ix Fe^{3-x} O4 膜を作製せずに直接Ba1-x Srx T i O3 膜を同様にプラズマCVD法で、対向電極(白 金)をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ(試料番号 4-b)を作製した。

【0080】電子線マイクロアナライザー(EPMA) により分析した薄膜コンデンサ(4-a) および(4-b) の誘電体層の組成はいずれもBao.6 Sro.4 Ti O3であった。また、薄膜コンデンサ(4-a) のスピネル型酸化物薄膜の組成はNio.5 Fe2.5 O4 であった。

22

【0081】LCRメータにより測定した薄膜コンデン サ (4-a) および (4-b) の室温における比誘電 10 率、誘電損失 (1kHz、1V) は、薄膜コンデンサ (4-a)がそれぞれ4100、1.8%であり、薄膜 コンデンサ (4-b) はそれぞれ2100、1.8%で あった。 絶縁抵抗は薄膜コンデンサ (4-a)、(4b) ともに 10° Ω·cm以上であった。 直流破壊電圧 は、薄膜コンデンサ (2-a) が1.7MV/cm、薄 膜コンデンサ(2-b)が1.2MV/cmであった。 【0082】つぎに、Si基板上に本成膜方法における 上記成膜条件で、Nio.5 Fe2.5O4 膜、Pt膜、B ao.6 Sro.4 TiO3 膜、Bao.6 Sro.4 TiO3 /Pt/Nio.5 Fe2.5 O4 膜を成膜し、反射高速電 子線回折(RHEED) およびX線回折により結晶構造 及び結晶配向性の解析を行った。その結果Nio.5 Fe 2.5 O4 膜は (100) 面に配向していた。 またPt膜 は無配向であった。そして、下地膜としてPtの (10 0) 配向膜を用いることにより、Bao.6 Sro.4 Ti O3 /Pt/Ni0.5 Fe2.5 O4 膜におけるBa0.6 Sro.4 TiO3 層は、直接基板上に形成した場合と比 較して、強い(100)配向性を示すとともに、結晶性 も大幅に向上していた。

30 【0083】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、B a0.6 Sr0.4 TiO3 /Pt/Ni0.5 Fe2.5 O4 膜の破断面と表面を観察した。その結果、Ba0.6 Sr 0.4 TiO3 層は非常に緻密で粒径は約0.22μmで あった。

[0085]

【表4】

		43							2	4	
		スピネル型									_
	科站		物下	-	Pt膜	ペロブスカイト型誘電	型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	番号		成	膜厚	膜厚	組 成	膜厚	七新電	tan	δ 直流破壊艦	F
	4 – a	Ni _{0.5} Pe ₂	.504	90	100	Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	1.9	4100	1.8(%)	1.7(MY/cm)	-
١				(ne)	(nm)		(#B)		1		
Į	4 - b						1	2100	1.8	1.2	Ī
I	4 – c	Co304		150	70	BaTiO3	0.7	1600	2.0	1.6	1
ŀ		<u> </u>			1		1		<u> </u>		I
ŀ		なし		_				1050	3.2	1.1	I
	4 – e	MgAI 204		200	150	SrTi03	2.0	360	1.3	1.9	I
	4 – f	なし						200	2.7	-1.4	۱
	4 – g	Zn _{0.1} Fe _{0.}	904	120	80	Ba _{0.3} Sr _{0.7} TlO ₃	1.0	1200	2.5	1.7	
ŀ	4 – h	なし		_				920	3.4	1.3	
ŀ	4 – i	Mn _{0.2} Fe _{2.1}	O4	320	100	Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.4} Ti _{0.8} O ₃	3.8	8400	2.4	1.6	
<u>. </u>	4 – j	なし		-	- 1		l	7000	2.9	1.4	ĺ
•	4 – k	Co _{0.2} Fe _{2.8}	04	100	60	PbTiO ₃	1.8	290	2.0	1.5	
[1-1	なし		-	ł			140	3.8	1.2	
4	1 — ro	Co304		160	50	Pb (Hg _{1/3} - Nb _{2/3})0 ₃	2.0	1000	2.1	1.0	
4	- n	なし	1				-	7600	4.5	0.7	

(備考)

4-a, c, e, g, i, k, mは本実施例 4-b, d, f, h, j, l, nは比較例

【0086】なお出発原料として、スピネル型酸化物膜 の作製にはβ-ジケトン系金属錯体を用いた。 ペロブス カイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa (D PM)2、ストロンチウム源にSr (DPM)2、チタ ン源にTi(C3 H7 O)4およびTi(DPM)2・ (C3 H7 O)2、鉛源にPb (DPM)2 およびPb (C2 H5)4、マグネシウム源にMg (DPM)2及 びMg(acac)2、ニオブ源にNb(C2 H5 O) 5 およびNb (DPM)2 · C13 を用いた。

【0087】さらに、金属電極として、Pt以外の金属 40 材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合 金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてス パッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法の 何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コン デンサが得られることを確認した。

【0088】(実施例5)図6において、金属電極とし ての白金基板61を設け、この白金基板61上に、(1 00) 面に配向したNaCl型酸化物薄膜としてのNi O膜62を設け、このNiO膜62上に(100)面に * S r o. 3 T i O3 膜 6 3を設け、さらに金属電極として の白金膜64を設けている。

【0089】ここで、実施例6における薄膜コンデンサ の製造方法について説明する。まず、白金基板(Pt膜 /S i 基板)を、図2に示したプラズマC V D装置の基 板加熱ヒータ内臓の電極7に取り付け、600℃に加熱 した後、NaC1酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘 電体薄膜を作製する。以下に、プラズマCVDによるN aC1酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜の 作製について詳細に説明する。出発原料として、βージ ケトン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート {N i (acac)2 · H2 O、acac=C5 H7 O2 }、バリウム ジピバロイルメタン {Ba (DPM) 2 、DPM=C11 H19O2 }、ストロンチウムジピバロイルメタン {Sr (DPM) 2 } およびイソプロポキシチタン {Ti (C 3 H7 O) 4 } を用いた。 図2のプラズマC V D装置に おける気化器17に脱水処理を行ったニッケルアセチル アセトナート、気化器13にバリウムジピバロイルメタ ン、気化器14にストロンチウムジピバロイルメタン、 配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBaゥ.フ *50 気化器15にイソプロポキシチタンを入れ、それぞれ1

60℃、235℃、240℃、40℃に加熱し保持しておく。バルブ23、29を開きアルゴンキャリア(流量20SCM)とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素(流量10SCM)を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生(電力1.4W/cm²)させ、1分間減圧下(5Pa)で反応を行い、600℃に加熱した下地基板(120回転/分)10上にNiO膜を20nm成膜し、バルブ23、29を閉じた。

【0090】さらに引き続き真空を破らずにバルブ1 9,20,21,25,26,27を開き、キャリアガ ス (気化器13、14、15にそれぞれ流量25、2 5、5SCOM) により、バリウムジピバロイルメタン、ス トロンチウムジピバロイルメタン)およびイソプロポキ シチタンの蒸気を反応ガスである酸素 (流量1 OSCCM) とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ中(電 力1.4W/cm²)で16分間減圧下(7Pa)で反応 を行い、NiO膜上にBa1-x Srx TiO3 膜を2μ m成膜し、Bai-x Srx TiO3 /NiO膜を作製し た。そして、Bai-x Srx TiO3 /NiOを形成し 20 た下地基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ法 により対向電極(白金膜)を100 n m形成し、薄膜コ ンデンサ (試料番号6-a) を作製した。スパッタ条件 は、プラズマパワー50W、基板温度600℃、ガス圧 1.5Pa、スパッタ時間15分である。

【0091】また比較のために、スパッタ法によりSi基板上に形成した白金膜上にNiO膜を作製せずに直接Bal-x Srx TiO3 膜を同様にプラズマCVD法で、対向電極(白金)をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ(試料番号6-b)を作製した。

【0092】電子線マイクロアナライザーにより膜組成を解析したところ、薄膜コンデンサ(6-a)および(6-b)いずれも誘電体層はBa_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ であった。。

【0093】 LCRメータにより測定した薄膜コンデンサ(6-a) および(6-b) の室温における比誘電

率、誘電損失($1\,\mathrm{kHz}$ 、 $1\,\mathrm{V}$)は、薄膜コンデンサ ($6-\mathrm{a}$)がそれぞれ $4\,3\,0\,\mathrm{O}$ 、1. 5%であり、薄膜コンデンサ ($6-\mathrm{b}$)はそれぞれ $2\,7\,0\,\mathrm{O}$ 、1. 9%であった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ ($6-\mathrm{a}$)、($6-\mathrm{b}$)ともに $1\,\mathrm{O}^{\mathrm{g}}$ Ω ・cm以上であった。直流破壊電圧は、薄膜コンデンサ ($6-\mathrm{a}$)が1. $9\,\mathrm{MV/cm}$ 、薄膜コンデンサ ($6-\mathrm{b}$)が1. $6\,\mathrm{MV/cm}$ であった。【 $0\,0\,9\,4$ 】次に、白金基板上に本成膜方法における上記成膜条件で、 $\mathrm{N}\,\mathrm{i}\,\mathrm{O}$ 膜、 $\mathrm{B}\,\mathrm{a}_{\mathrm{0}}$.7 $\mathrm{S}\,\mathrm{r}_{\mathrm{0}}$.3 $\mathrm{T}\,\mathrm{i}\,\mathrm{O}$

26

10 3 膜、Bao.7 Sro.3 TiO3 /NiO膜を成膜し、反射高速電子線回折(RHEED)およびX線回折により結晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果NiO膜は(100)面に配向していた。そして、下地膜としてNiOの(100)配向膜を用いることにより、Bao.7 Sro.3 TiO3/NiO膜におけるBao.7 Sro.3 TiO3 層は、直接基板上に形成した場合と比較して、強い(100)配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。

【0095】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、B 0 ao.7 Sro.3 TiO3 /NiO膜の破断面と表面を観察した。その結果、Bao.7 Sro.3 TiO3 層は非常に緻密で粒径は約0.20μmであった。

【0096】NaC1型酸化物膜として、上記Ni酸化物以外にCo酸化物膜やMg酸化物膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なるBal-x Srx TiO3膜を用いた場合や、Pb{(Mg1/3, Nb2/3)1-y TiyO3膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記NaC1型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。また、NaC1型酸化物膜の代わりに、スピネル型酸化物薄膜を用いた場合においても同様に良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表5に示す。

[0097]

【表5】

	27				28			
翻	下地	層	ペロプスカイト型誘電は	椿	薄膜	コンデン	サ電気特性	
番号	組成	膜厚	組 成	膜厚	比赛電車	tame	直流破壊電圧	
5 - a	Nio	20 (ne) Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	2.0	4800	1.5(%)	1.9(NV/cm)	
5-b	なし			(gm)	2700	1.9	1.6	
5-c	Li _{0.3} Ni _{0.7} O	50	Pb (Ng _{1/3} -Nb _{2/3}) _{0.3} Ti _{0.7} 0 ₃	1.0	10000	2.1	1.4	
5-d	なし	I -			8600	3.4	1.0	
5-e	MgO	15	BaTiO ₃	4.0	1900	2.0	1.5	
5 – f	なし	_			1600	2.7	1.0	
5-g	CoO	30	SrTiO ₃	1.9	370	1.8	2.1	
5-h	なし		-	l	290	2.2	1.9	
5- i	Li _{0.1} co _{0.9} 0	100	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	0.5	3500	1.8	2.0	
5- j	なし	-			3000	1.9	2.0	
5-k	Co304	40	Pb (Mg _{1/3} , Nb _{2/3}) _{0.2} Ti _{0.8} 0 ₈	0.5	11000	2.5	1.0	
5-1	なし	_			9600	3.9	0.8	
5-m	Ni _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	90	Ba _{0.3} Sr _{0.7} TiO ₃	1.0	1200	2.4	1.7	
5-n	なし	- ~			920	3.5	1.4	
5-o	MgA 1 2 0 4	25	Р ЪТ10 ₃	1.8	290	2.1	1.7	
5-p	なし	-			150	3.6	1.2	
5-q	Zn _{0.5} Fe _{2.5} 0 ₄	150	Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3})0 ₃	2.2	10000	2.0	1.1	
5-r	なし	~		ŀ	7600	4.0	0.8	
5 – s	Co _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	60	Pb (Mg _{1/3} . Mb _{2/3}) _{0.8} Ti _{0.2} 0 ₃	1.8	11000	2.1	1.4	

5 – t (備考)

なし

5-a, c, e, g, i, k, m, o, q, sは本実施例

5-b, d, f, h, j, l, n, p, r, t は比較例

【0098】なお出発原料として、NaC1型酸化物膜 40*属電極材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジ およびスピネル型酸化物薄膜の作製にはβージケトン系 金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製 には、バリウム源にBa (DPM) 2、ストロンチウム 源にSr (DPM)2、チタン源にTi (C3 H7 O) 4 およびTi (DPM)2 · (C3 H7 O)2 、鉛源に Pb (DPM) 2 およびPb (C2 H5) 4 、マグネシ ウム源にMg(DPM)2 およびMg(acac)2、 ニオブ源にNb (C2 H5 O)5 およびNb (DPM) 2 ・C 13 を用いた。

ウム合金、銅などを用いた場合においても同等の特性を 示す薄膜コンデンサが得られることを確認した。

2.6

1.0

1000

【0100】薄膜コンデンサの外観図の一例を図7に示 す。上記方法で作製した後、基板を3.3mm×1.6 mmに切断する。そして、金属リード線75をそれぞれ の電極上に半田付けし、エポキシ系樹脂76で全体をモ ールドしている。このコンデンサの容量は100pFで あった。また図7において、71は金属電極基板(白金 基板)、72はNaC1型酸化物膜またはスピネル型酸 【0099】また、金属電極基板として、Pt以外の金*50 化物薄膜、73はペロブスカイト型誘電体薄膜、74は

29

金属電極(白金膜)である。

[0101]

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、電 極としての金属基板または非電極基板上に直接または間 接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的 に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的 に上部電極が形成されている薄膜コンデンサであって、 前記誘電体薄膜層が、(100)面に配向したペロブス カイト型誘電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層よ り下のいずれかの部分に、(100)に配向されたNa 10 32 酸素ボンベ C1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネ ル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有 することにより、成膜初期から高い結晶性と配向性を示 す薄膜コンデンサを安価に得ることができ、小型化・大 容量化を可能とする薄膜コンデンサを実現できる。

【0102】次に本発明の薄膜コンデンサの製造方法の 構成によれば、前記薄膜コンデンサを効率良く合理的に 製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の薄膜コンデンサを示す断面 20 43 金属電極 (白金膜) 概略図である。

【図2】本発明の一実施例の薄膜コンデンサの下地層と 誘電体層を成膜するために使用するプラズマCVD装置 を示す概略図である。

【図3】本発明の実施例2の薄膜コンデンサを示す断面 概略図である。

【図4】本発明の実施例3の薄膜コンデンサを示す断面 概略図である。

【図5】本発明の実施例4の薄膜コンデンサを示す断面 概略図である。

【図6】本発明の実施例5の薄膜コンデンサを示す断面 概略図である。

【図7】本発明の実施例5の薄膜コンデンサを示す部分 切り欠き断面概略図である。

【符号の説明】

- 1 Si基板
- 2 金属電極(白金膜)
- 3 NaC1型酸化物薄膜(NiO膜)
- 4 ペロブスカイト型誘電体薄膜 (Bao.7 Sro.3 T iO3 膜)
- 5 金属電極(白金膜)
- 6 反応チャンバー

7 基板加熱ヒータ内臓の電極

- 8 電極
- 9 高周波電源
- 10 下地基板
- 11 排気系
- 12 基板回転機構
- 13~18 気化器
- 19~30 バルブ
- 31 キャリアガスのアルゴンボンベ
- - 35 Si基板
 - 36 金属電極(白金膜)
 - 37 スピネル型酸化物薄膜 (Ni_{0.5} Fe_{2.5} O

30

4 膜)

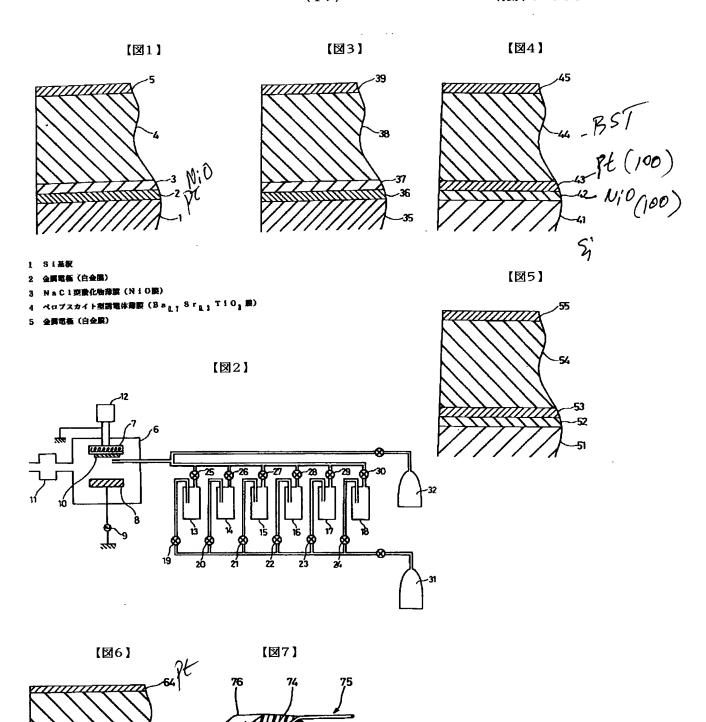
38 ペロブスカイト型誘電体薄膜 (Bao.8 Sro.2 TiOa 膜)

- 39 金属電極(白金膜)
- 41 Si基板
- 42 NaCl型酸化物薄膜(NiO膜)
- - 44 ペロブスカイト型誘電体薄膜 (Bao.5 Sro.5

TiO3 膜)

- 45 金属電極(白金膜)
- 51 Si基板
- 52 スピネル型酸化物薄膜 (Ni_{0.5} Fe_{2.5} O

- 53 金属電極(白金膜)
- 54 ペロブスカイト型誘電体薄膜 (Bao.6 Sro.4
- TiO3 膜
- 30 55 金属電極 (白金膜)
 - 61 金属電極(白金基板)
 - 62 NaCl型酸化物薄膜(NiO膜)
 - 63 ペロブスカイト型誘電体薄膜 (Bao.7 Sro.3
 - TiO3 膜)
 - 64 金属電極(白金膜)
 - 71 金属電極基板(白金基板)
 - 72 NaC1型酸化物膜またはスピネル型酸化物薄膜
 - 73 ペロブスカイト型誘電体薄膜
 - 74 金属電極(白金膜)
- 40 75 金属リード線
 - 76 エポキシ系樹脂(モールド樹脂)



フロントページの続き

(72)発明者 高山 良一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.

Society of Japan, vol.17, No.2, pp 319-322 (1993).

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the miniaturization thin film capacitor which has a perovskite type crystal layer, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has high resistivity and outstanding dielectric characteristics, the barium-titanate (BaTiO3) system ceramics which have the perovskite type crystal structure are broadly used considering the capacitor material as a center. on the other hand -- a strontium titanate (SrTiO3) -- about 110 -- in K or more temperature, it is a cubic, and they are paraelectrics Although the dielectric constant of the ceramics which used the strontium titanate as the base is low compared with a barium-titanate system, the temperature characteristic has the feature that it is good and little dielectric loss is also. Moreover, by adding additives, such as barium and lead, and shifting the Curie point, in ordinary temperature, the ceramics of usual state dielectric and a high dielectric constant are obtained, and it is broadly used as a RF and a capacitor for high voltages. Moreover, Pb(Mg 1/3 and Nb 2/3) O3 which is one of the typical eased type ferroelectrics Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3) 1-y Tiy} O3 which is the composite material of a lead titanate Since a compound perovskite structure compound has big specific inductive capacity and a good direct-current bias property compared with a barium-titanate system dielectric, it is applied to the small mass multilayer capacitor etc.

[0003] While the movement of the formation of small lightweight of electronic parts or high integration of a semiconductor device becomes strong in recent years Barium-titanate system dielectric materials, strontium-titanate system dielectric materials, Pb {(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O3 That it is possible to produce a small mass capacitor by thin-film-izing oxide material of the perovskite type crystal structure with a big dielectric constant called system dielectric materials etc. from a bird clapper Research of thin-film-izing is briskly done by various methods.

[0004] As the membrane formation method of the above-mentioned dielectric thin film, the spatter has been used conventionally (for example, Klijima et al., J.Appl.phys., vol.60, No.1, pp 361-367 (1986)). however, the composition control whose membrane formation speed needs expensive single crystal substrates, such as late (<10 nm/min) MgO, is difficult -- etc. -- there is a problem Although composition control is easy and it is suitable as the membrane formation method of a multicomponent system thin film. there is a problem in membraneous quality, level difference covering nature, etc., and the sol-gel method studied briskly recently is industry. CVD is a method which has an advantage, like that composition control can form membranes on an easy large area substrate, and level difference covering nature is good, and was excellent as the membrane formation method of a perovskite type dielectric thin film (for example, M.Okada et al., Jpn.J.Appl.phys., vol.28, No.6, and pp 1030-1034 (1989)). Moreover, compared with a spatter, high-speed membrane formation of about 1 figure is possible. However, the membrane formation speed of the above-mentioned dielectric thin film by CVD is about about 3 micrometer/h, for example, needs about 40 minutes for membrane formation of a dielectric layer [for example, BaTiO3] with a thickness of 2 micrometers (for example, B.S.Kwak et al.. J.Appl.phys., vol.69, No.2, pp 767-772 (1991)). Therefore, in order to produce a cheap thin film capacitor, it is necessary to carry out high-speed membrane formation further. Moreover, also in which membrane formation methods, such as a spatter and CVD, when forming a direct dielectric thin film on the metal substrate metallurgy group thin film as an electrode, the crystalline layer (initial layer) which is not excellent exists in early stages of film growth. In case capacity is enlarged for the dielectric layer of a capacitor thin film-ization, i.e., by making it thin, an electrical property falls by existence of an initial layer. [0005] On the other hand, a plasma CVD method is the membrane formation method using activity ** and the CVD reaction of plasma, and is performing decomposition and excitation of the start raw material by activity plasma. As compared with the above-mentioned CVD, enable membrane formation and high-speed membrane formation at low temperature. E.Fujii et al., Jpn. J. Appl. phys., vol.32, No.10B, and pp1527-1529 (1993) -- [for example,] And A. Tomozawa et al., Journal of Magnetic

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the conventional describing [above] plasma CVD method forms the above-mentioned dielectric thin film, the crystalline initial layer which is not excellent exists in early stages of film growth like the case of a spatter or CVD. for this reason, LaAlO3 started to NaCl which started the oxide thin film of the aforementioned perovskite type crystal structure to the field (100), or the field (001) etc. -- it was needed to make it grow epitaxially on a single crystal substrate, and there was a problem of becoming expensive

[0007] this invention aims at offering the thin film capacitor which enables to obtain cheaply the thin film capacitor which shows high crystallinity and a high stacking tendency from the early stages of membrane formation, and a miniaturization and large-capacity-izing, and its manufacture method in order to solve the aforementioned conventional problem.

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose the thin film capacitor of this invention A lower electrode is formed directly or indirectly on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate. It is the thin film capacitor by which a dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. The aforementioned dielectric thin film layer is a perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation to the field (100). And it is characterized by having at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to one below the aforementioned dielectric thin film layer of portions (100).

[0009] In the aforementioned composition, it is desirable to have at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to (100) between the lower electrode and the perovskite type dielectric thin film layer.

[0010] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that a perovskite type dielectric thin film is TiO(Ba1-x Srx) 3 or (0<=x<=1.0) Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O3 (0<=y<=1.0).

[0011] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is at least one as which a NaCl type oxide thin film is chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film.

[0012] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is the oxide thin film to which a spinel type oxide thin film makes a principal component at least one component chosen from iron, cobalt, and aluminum.

[0013] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that a direct lower electrode is formed on a non-electrode substrate, the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) is formed on it, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it. [0014] Moreover, in the aforementioned composition, a direct lower electrode is formed on a non-electrode substrate. The spinel type orientation object thin film layer by which orientation was carried out on it to (100) is formed. It is desirable that the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out on it to (100) is formed, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it.

[0015] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) is formed on a non-electrode substrate, a lower electrode is formed on it, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it.

[0016] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that the spinel type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) is formed on a non-electrode substrate, a lower electrode is formed on it, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it.

[0017] Next, a lower electrode is formed directly [the manufacture method of the thin film capacitor of this invention] on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate, or indirectly. A dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. It is the manufacture method of a thin film capacitor that the aforementioned two electrodes are formed using at least one method chosen from the sputtering method, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method. At least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type orientation object thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out for using a plasma CVD method for the inferior surface of tongue or the upper surface of the aforementioned lower electrode (100) is formed. It is characterized by forming the perovskite type dielectric thin film layer which used the plasma CVD method for the lower layer, and carried out orientation to the field (100) from the aforementioned up electrode.

[0018] In the aforementioned composition, it is desirable to form at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out for using a plasma CVD method on a lower electrode (100), and to form a perovskite type dielectric thin film layer on it. [0019] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that a perovskite type dielectric thin film is TiO(Ba1-x Srx) 3 or (0<=x<=1.0) Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O3 (0<=y<=1.0).

[0020] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is at least one as which a NaCl type oxide thin film is chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film.

[0021] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is the oxide thin film to which a spinel type oxide thin film makes a principal component at least one component chosen from iron, cobalt, and aluminum.

[0022]

[Function] According to the composition of said this invention, a lower electrode is formed directly or indirectly on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate. It is the thin film capacitor by which a dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. The aforementioned dielectric thin film layer is a perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation to the field (100). And by having at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to one below the aforementioned dielectric thin film layer of portions (100) The thin film capacitor which shows high crystallinity and a high stacking tendency from the early stages of membrane formation can be obtained cheaply, and the thin film capacitor which enables miniaturization and large capacity-ization can be realized. That is, it



becomes possible to lose whether the fall of the property by the initial layer which existed in early stages of film formation of a dielectric thin film layer is lessened. This is influenced [which carried out orientation for having formed on the NaCl type oxide ground film which carried out priority orientation to (100), spinel type oxide ground films, or these oxide thin films (100)] of the crystalline array of a platinum ground film, and from the early stages of film formation, depends a crystalline good dielectric thin film on a bird clapper as formation is possible. Moreover, an orientation film is obtained irrespective of the kind (100) of ground substrate by using plasma CVD as the membrane formation method of the NaCl type oxide thin film which is a ground film, or a spinel type oxide thin film. It becomes unnecessary that is, to use an expensive single crystal substrate. Furthermore, by using plasma CVD as the membrane formation method of a dielectric thin film, the time which manufacture takes as compared with the case where the conventional membrane formation methods, such as a spatter and CVD, are used from a bird clapper as membrane formation of a large area is possible at high speed can be shortened sharply, and low-cost-ization is attained.

[0023] In the above, a perovskite type dielectric thin film layer has the desirable thickness of 0.1-3 micrometers, and a NaCl type oxide thin film layer and a spinel type oxide thin film layer have the desirable thickness of 20nm - 3 micrometers.

[0024] At least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out to (100) between the lower electrode and the perovskite type dielectric thin film layer as a desirable example in the above can be made to exist.

[0025] Moreover, in the above, TiO (Ba1-x Srx)3 or (0<=x<=1.0) Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O3 (0<=y<=1.0) can be used as a perovskite type dielectric thin film as a desirable example.

[0026] Moreover, at least one chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film as a NaCl type oxide thin film as a desirable example in the above can be used.

[0027] Moreover, the oxide thin film which makes a principal component at least one component chosen from iron, cobalt, and aluminum as a spinel type oxide thin film as a desirable example in the above can be used.

[0028] Moreover, the structure where the perovskite type dielectric thin film layer which the NaCl type oxide thin film by which the direct lower electrode was formed on the non-electrode substrate as a desirable example in the above, and orientation was carried out to (100) on it was formed, and carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0029] Moreover, in the above, a direct lower electrode is formed on a non-electrode substrate as a desirable example. The spinel type orientation object thin film layer by which orientation was carried out on it to (100) is formed. The structure where the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out on it to (100) is formed, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0030] Moreover, the structure where the perovskite type dielectric thin film layer which the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) on the non-electrode substrate as a desirable example in the above was formed, and the lower electrode was formed on it, and carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0031] Moreover, the structure where the perovskite type dielectric thin film layer which the spinel type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) on the non-electrode substrate as a desirable example in the above was formed, and the lower electrode was formed on it, and carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0032] Next, according to the composition of the manufacture method of the thin film capacitor of this invention, the aforementioned thin film capacitor can be manufactured rationally efficiently. In the above, as an example, at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out for using a plasma CVD method on a lower electrode (100) is formed, and a perovskite type dielectric thin film layer can be formed on it.

[0033] Moreover, it is desirable in order that that a perovskite type dielectric thin film is TiO(Ba1-x Srx) 3 or (0<=x<=1.0) Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O3 (0<=y<=1.0) may obtain the high stacking tendency from the early stages of membrane formation as an example in the above.

[0034] Moreover, it is desirable in order to obtain the high stacking tendency from the early stages of membrane formation as it is at least one as which a NaCl type oxide thin film is chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film as an example in the above.

[0035] Moreover, it is desirable in order to obtain the high stacking tendency from the early stages of membrane formation in the above as it is the oxide thin film which makes a principal component at least one component as which a spinel type oxide thin film is chosen from iron, cobalt, and aluminum as an example.

[0036]

[Example] this invention is explained still more concretely using an example below.

In <u>drawing 1</u>, the platinum film 2 as a metal electrode is formed on the Si substrate 1. (Example 1) On this platinum film 2, the NiO film 3 as a NaCl type oxide thin film which carried out orientation to the field (100) is formed. Ba0.7 Sr0.3 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on this NiO film 3 in the field (100) The film 4 was formed and the platinum film 5 as a metal electrode is formed further.

[0037] In drawing 2, in a reaction chamber 6, the electrode 7 of the substrate heating heater internal organs which the substrate rolling mechanism 12 attached, and the electrode 8 to which RF generator (13.56MHz) 9 was connected are countered and formed, an electrode 7 is installed and the ground substrates 10, such as the Si wafer 1 which formed the platinum film 2 as a

metal electrode, are installed in the lower part. Moreover, the exhaust air system 11 for maintaining a reaction chamber 6 at low voltage is formed in the side of a reaction chamber 6.

[0038] On the other hand, the carburetors 13, 14, 15, 16, 17, and 18 containing the raw material are connected to the argon bomb 31 of carrier gas through bulbs 19, 20, 21, 22, 23, and 24, and introduction into the reaction chamber 6 of material gas and carrier gas is controlled by opening and closing of bulbs 25, 26, 27, 28, 29, and 30. Moreover, the oxygen cylinder is connected to the pipe which carries out opening of 32 between the ground substrate 10 (Si substrate in which the platinum film was formed), and an electrode 8.

[0039] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 1 is explained. First, 100nm of Pt films is formed with rf magnetron-sputtering equipment on Si substrate. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.4Pa of gas **, and spatter time 14 minutes. Next, after attaching Si substrate (Pt film / Si substrate) in which this Pt film was formed in the electrode 7 of the substrate heating heater internal organs of the plasma CVD equipment shown in drawing 2 and heating it at 600 degrees C, a NaCl oxide thin film and a perovskite type dielectric thin film are produced. Below, production of the NaCl oxide thin film by plasma CVD and a perovskite type dielectric thin film is explained in detail. As a start raw material, the nickel acetylacetonato {nickel(acac) 2 and H2 0, acac= C5 H7 O2}, the barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2 and DPM= C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and tetraisopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} of beta-diketone system metal complex were used. Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at the nickel acetylacetonato and the carburetor 13 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 235 degrees C, 240 degrees C, and 40 degrees C, respectively. Open bulbs 23 and 29 and the oxygen (flow rate 10SCCM) as the steam and reactant gas of nickel acetylacetonato is introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with an argon carrier (flow rate 20SCCM). Plasma was generated (power 1.4 W/cm2), it reacted under reduced pressure (5Pa) for 1 minute, 20nm of NiO films was formed on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 heated at 600 degrees C, and bulbs 23 and 29 were closed.

[0040] Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened continuing furthermore and maintaining a vacuum. by carrier gas (they are flow rates 25 and 25 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 16 minutes in plasma (power 1.4W/cm2), and is Ba1-X SrX TiO3 on a NiO film. 2 micrometers of films were formed and Ba1-X SrX TiO3 / NiO film was produced. And the ground substrate in which Ba1-X SrX TiO3 / NiO was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 1-a) was produced. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.5Pa of gas **, and spatter time 15 minutes.

[0041] Moreover, it is direct Ba1-X SrX TiO3, without producing a NiO film on the platinum film formed on Si substrate by the spatter for comparison. The thin film capacitor (sample-number 1-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0042] the place which analyzed film composition by the electron probe microanalyzer -- a thin film capacitor (1-a) and (1-b) any -- a dielectric layer -- Ba0.7 Sr0.3 TiO3 it was

[0043] the thin film capacitor (1-a) measured by the LCR meter -- and (1-b) the thin film capacitor (1-a) was 4200 or 1.4%, respectively, and the thin film capacitor (1-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2800 or 1.8%, respectively For a thin film capacitor (1-a) and (1-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (1-a) were [1.8 MV/cm and the thin film capacitor (1-b) of direct-current breakdown voltage 1.4 MV/cm.

[0044] Next, it is NiO film and Ba0.7 Sr0.3 TiO3 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / to the platinum film top formed on Si substrate]. The film, and the Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were formed, and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, orientation of the NiO film was carried out to the field (100). And Ba0.7 Sr0.3 TiO [in / Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film / by using the orientation (100) film of NiO as a ground film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate. [0045] The fracture surface and the front face of Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were observed using the scanning electron microscope of a high resolution. Consequently, Ba0.7 Sr0.3 TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.20 micrometers.

[0046] The case where Co oxide film and Mg oxide film are used as a NaCl type oxide film in addition to the above-mentioned nickel oxide, Ba1-X SrX TiO3 from which composition differs as a dielectric thin film The case where a film is used, When Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy O3 film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned NaCl type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 1.

[0047] [Table 1]

2/13/03 8:48 AM

試料	Nacl型酸化物	下地層	ペロプスカイト翻談電体	ペロプスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
番号	組成	膜厚	組成				直流破壞電圧	
1 - a	Nio		Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	2.0	4200	1.4(%)	1.8(MV/cm)	
1 - b	なし	-	u.i v.a a	(am)	2800	1.8	1.4	
	Li _{0.2} Ni _{0.8} o	50	BaTiO ₂	0.4	1800	2.0	1.5	
1 – d	なし	-			1400	2.8	1.0	
1 – e	CoO	40	SrTiO ₃	1.7	360	1.8	2.0	
1 – f	なし				300	2.5	1.7	
1 - g	Li _{0.3} Co _{0.7}	100	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	4.0	3700	1.5	2.0	
1 – h	なし	-			3200	1.8	2.0	
1 - i	MgO	15	Ba _{0.2} Sr _{0.8} TiO ₃	2.3	1400	1.8	1.7	
1 - j	なし	-			1100	1.9	1.5	
1 – k	Li _{0.2} Ni _{0.8} 0	60	$Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.3}Ti_{0.7}O_3$	1.0	10500	2.2	1.4	
ļ								
1-1		-			8800	3.6	1.0	
1 - m	Li _{0.2} Ni _{0.8} 0	150	PhTiO ₃	3.2	320	1.5	1.5	
			,		170		-	
1 - n	なし		N. Or- NI \O	2.2	170	2.8	1.2	
	NiO	30	Pb (Mg _{1/3} . Nb _{2/3}) 0 ₃	2.6	9900	2.0	1.4	
1-p	なし		Db./Mor Nb \ Tri A	0.5	8600	2.4	1.3	
1 - q	Li _{0.4} Ni _{0.6} 0	90	$Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.5}Ti_{0.5}O_3$	U.5	7600	2.2	1.4	
1 - r	なし				7000	2.3	1.2	
	Li _{0.1} Ni _{0.9} 0	80	Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.8} T1 _{0.2} O ₃	1.8	12000	2.1	1.5	
[-70.1-70.9°		1/8 -2/3/0.8-0.23					
1 - t	なし	_			11000	2.3	1.4	

(備考)

```
1-a, c, e, g, i, k, m, o, q, sは本実施例
1-b, d, f, h, j, l, n, p, r, tは比較例
```

[0048] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a NaCl type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium Ti (C3 H7 O)4 and Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0049] Moreover, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained [0050] In drawing 3, the platinum film 36 as a metal electrode is formed on the Si substrate 35. (Example 2) nickel0.5 Fe 2.504 as a spinel type oxide thin film which carried out orientation on this platinum film 36 in the field (100) A film 37 is formed. This nickel0.5 Fe 2.504 Ba0.8 Sr0.2 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on the film 37 in the

field (100) The film 38 was formed and the platinum film 39 as a metal electrode is formed further.

[0051] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 2 is explained. First, 100nm of Pt films is formed with rf magnetron-sputtering equipment on Si substrate. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.4Pa of gas **, and spatter time 14 minutes. Next, after attaching Si substrate (Pt film / Si substrate) in which this Pt film was formed in the electrode 7 of the substrate heating heater internal organs of the plasma CVD equipment shown in drawing 2 and heating it at 600 degrees C, a spinel type oxide thin film and a perovskite type dielectric thin film are produced. Here, production of the NaCl oxide thin film by plasma CVD and a perovskite type dielectric thin film is explained in detail. In a start raw material, the nickel acetylacetonato of beta-diketone system metal complex {nickel(acac) 2 and H2 0, acac= C5 H7 O2}, Iron acetylacetonato {Fe (acac)3} barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2, DPM= C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and tetraisopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} were used.

[0052] Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at iron acetylacetonato and a carburetor 13 at the nickel acetylacetonato and the carburetor 18 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 130 degrees C, 235 degrees C, and 40 degrees C, respectively. bulbs 23, 24, 29, and 30 -- opening -- an argon carrier (carburetors 17 and 18 -- respectively -- a flow rate -- 20 SCCM) The steam of nickel acetylacetonato, the steam of iron acetylacetonato, and the oxygen (flow rate 15SCCM) as reactant gas are introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with 30SCCM(s). It is Nix Fe3-x O4 on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 which was made to generate plasma (power 1.4 W/cm2), reacted under reduced pressure (5Pa) for 2 minutes, and was heated at 550 degrees C. 50nm of films was formed and bulbs 23, 24, 29, and 30 were closed.

[0053] Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened continuing furthermore and maintaining a vacuum. by carrier gas (they are flow rates 25 and 30 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 15 minutes in plasma (power 1.4 W/cm2), and is Nix Fe3-x O4. It is Ba1-X SrX TiO3 on a film. 1.6 micrometers of films are formed and it is Ba1-X SrX TiO3/NiX Fe3-X O4. The film was produced. And the ground substrate in which Ba1-X SrX TiO3/NiX Fe3-x O4 was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 2-a) was produced. Spatter conditions are plasma power 60W, the substrate temperature of 550 degrees C, 2Pa of gas **, and membrane formation time 15 minutes.

[0054] Moreover, it is NiXFe3-x O4 on the platinum film formed on Si substrate by the spatter for comparison. It is direct Ba1-X SrX TiO3, without producing a film. The thin film capacitor (sample-number 2-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0055] the place which analyzed film composition by the electron probe microanalyzer -- the ground layer of a thin film capacitor (2-a) -- nickel0.5 Fe 2.5O4 it is -- a thin film capacitor (2-a) -- and (2-b) a dielectric layer -- each -- Ba0.8 Sr0.2 TiO3 it was . [0056] the thin film capacitor (2-a) measured by the LCR meter -- and (2-b) the thin film capacitor (2-a) was 3100 or 2.0%, respectively, and the thin film capacitor (2-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2800 or 2.9%, respectively For a thin film capacitor (2-a) and (2-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (2-a) were [1.7 MV/cm and the thin film capacitor (2-b) of direct-current breakdown voltage] 1.2 MV/cm.

[0057] Next, it is nickel0.5 Fe 2.5O4 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / to the platinum film top formed on Si substrate]. A film and Ba0.8 Sr0.2 TiO3 Ba0.8 Sr0.2 TiO3 / film and nickel0.5 Fe 2.5O4 The film was formed and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, it is nickel0.5 Fe 2.5O4. Orientation of the film was carried out to the field (100). And it is nickel0.5 Fe 2.5O4 as a ground film. Ba0.8 Sr0.2 TiO [in / Ba0.8 Sr0.2 TiO3 / NiO film / by using an orientation (100) film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

[0058] The scanning electron microscope of a high resolution is used and it is Ba0.8 Sr0.2 TiO3/nickel0.5Fe 2.5O4. The membranous fracture surface and a membranous front face were observed. Consequently, Ba0.8 Sr0.2 TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.22 micrometers.

[0059] Ba1-X SrX TiO3 from which the case where the film of composition other than the above is used as a spinel type oxide film, and the composition as a dielectric thin film differ The case where a film is used, When Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy O3 film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned spinel type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 2.

[0060]

[Table 2]

6 of 14 2/13/03 8:48 AM

試料	パネル型酸化物	下地層	ペロプスカイト型誘電体層		薄膜:	薄膜コンデンサ電気特性		
番号	組成	膜厚	組 成	膜厚	比誘電率	tanδ	直流破壞電圧	
2-a	Ni _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	50	Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃	1.6	3100	2.0(%)	1.7(MV/cm)	
		(m n)		(µm)				
2-b	なし	-			2800	2.9	1.2	
2-c	Zn _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	60	Ba _{0.3} Sr _{0.7} TiO ₃	4.0	1500	1.9	1.9	
2-d	なし	_			1200	3.0	1.4	
2-e	CO _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	50	BaT10 ₈	2.3	1900	2.4	1.5	
2-f	なし	~		E	1600	3.6	1.4	
2-g	C = 304	40	SrT10 ₃	0.6	320	1.4	1.9	
2-h	なし	_			190	2.0	1.4	
2- i	MgA1 ₂ 0 ₄	40	PbTiO ₃	1.8	280	2.1	1.4	
2- j	なし	_			200	2.8	1.0	
2-k	Mn _{0.8} Fe _{2.7} O ₄	70	Pb(Mz _{1/3} ·Nb _{2/3})0 ₃	2.0	9200	3.0	1.2	
2-1	なし	-			8000	4.5	0.7	
2-m	Co ₃ 0 ₄	30	Pb (Mg _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.2} Ti _{0.8} 0 ₃	0.4	12000	2.6	1.1	
2-n	なし	-			9500	8.7	0.8	

(備考)

2-a, c, e, g, i, k, mは本実施例

2-b, d, f, h, j, l, nは比較例

[0061] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a spinel type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium Ti (C3 H7 O)4 and Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0062] Furthermore, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained. [0063] In drawing 4, the NiO film 42 as a NaCl type oxide thin film which carried out orientation to the field (100) is formed on the Si substrate 41. (Example 3) Ba0.5 Sr0.5 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which formed the platinum film 43 as a metal electrode on this NiO film 42, and carried out orientation on this platinum 43 in the field (100) The film 44 was formed and the platinum film 45 as a metal electrode is formed further. Here explains the manufacture method of the thin film capacitor in an example 3. Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at the nickel acetylacetonato and the carburetor 13 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 235 degrees C, 240 degrees C, and 40 degrees C, respectively. Open bulbs 23 and 29 and the oxygen (flow rate 10SCCM) as the steam and reactant gas of nickel acetylacetonato is introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with an argon carrier (flow rate 20SCCM). Plasma was generated (power 1.4 W/cm2), it reacted under reduced pressure (5Pa) for 3 minutes, 60nm of NiO films was formed on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 heated at 600 degrees C, and bulbs 23 and 29

were closed. It took out, after cooling a NiO film / Si substrate to a room temperature, and the platinum thin film was formed on the NiO film with rf magnetron-sputtering equipment. Spatter conditions are plasma 40W, gas ** [of 1.0Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 20 minutes. In addition, the thickness of Pt film is 80nm. [0064] And after cooling Pt film / NiO film / Si substrate to a room temperature, while attaching on the electrode 7 of ejection plasma CVD equipment and decompressing the inside of a reaction chamber by the exhaust air system 11, Pt film / NiO film / Si substrate is heated at 600 degrees C. After Pt film / NiO film / Si substrate is heated to 600 degrees C, bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened. by carrier gas (they are flow rates 25 and 3030 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 15 minutes in plasma (power 1.4 W/cm2), and is Ba1-x Srx TiO3 on Pt film. 2.2 micrometers of films were formed and Ba1-x Srx TiO3 / Pt/NiO film was produced. And Si substrate in which Ba1-x Srx TiO3 / Pt/NiO film was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 3-a) was produced. Spatter conditions are plasma 50W, gas ** [of 1.4Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 15 minutes.

[0065] Moreover, a direct Pt film is formed without producing a NiO film on Si substrate by the sputtering method for comparison, and it is Ba1-x Srx TiO3 on Pt film further. The thin film capacitor (sample-number 3-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced. [0066] the thin film capacitor (3-a) analyzed by the electron probe microanalyzer (EPMA) -- composition of a dielectric layer of an and (3-b) -- Ba0.5 Sr0.5 TiO3 it was .

[0067] the thin film capacitor (3-a) measured by the LCR meter -- and (3-b) the thin film capacitor (3-a) was 4000 or 1.7%, respectively, and the thin film capacitor (3-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2100 or 1.8%, respectively For a thin film capacitor (3-a) and (3-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (3-a) were [1.8 MV/cm and the thin film capacitor (3-b) of direct-current breakdown voltage 1.5 MV/cm.

[0068] It is NiO film, Pt film, Pt/NiO film, and Ba0.5 Sr0.5 TiO3 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / next / to Si substrate top]. The film and the Ba0.5 Sr0.5 TiO3/Pt/NiO film were formed, and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, orientation of the NiO film was carried out to the field (100). Pt film was non-orientation. And orientation of the Pt layer in a Pt/NiO film was carried out to (100) by using the orientation (100) film of NiO as a ground film. Moreover, Ba0.5 Sr0.5 TiO [in / Ba0.5 Sr0.5 TiO3 / Pt/NiO film / by using the orientation (100) film of Pt as a ground film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

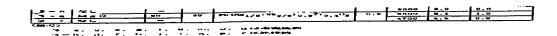
[0069] The fracture surface and the front face of Ba0.5 Sr0.5 TiO3 / Pt/NiO film were observed using the scanning electron microscope of a high resolution. Consequently, Ba0.5 Sr0.5 TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.2 micrometers.

[0070] The case where Co oxide film and Mg oxide film are used as a NaCl type oxide film in addition to the above-mentioned nickel oxide, Ba1-X SrX TiO3 from which composition differs as a dielectric thin film The case where a film is used, Pb {(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O3 When a film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned NaCl type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 3.

[0071]

[Table 3]

试料	Nac1型酸化物下地層		Pt膜	ペロプスカイト型誘電体	層	薄膜:	コンデン	ナ電気特性
番号	組成	膜厚	膜厚	組 成	膜厚	比誘電率	tanő	直流破壞電圧
3 – a	Nio	60 (ns)	80	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	2.2	4000	1.7(%)	1.8(NV/cm)
3-b	なし	-	(0.0)		(µm)	2100	1.8	1.5
3 – c	CoO	800	150	Ba _{0.9} Sr _{0.1} Ti0 ₃	0.5	2700	1.9	1.5
3~d	なし	-				1600	3.0	0.9
3 – e	NiO	20	40	Ba _{0.2} Sr _{0.8} Ti0 ₃	2.0	1050	0.9	2.0
3 – f	なし	-				720	2.4	1.4
3-g	Li _{0.4} Co _{0.6} 0	100	60	BaT10 ₃	3.3	1900	1.7	2.0
3-h	なし	-				1450	1.9	1.7
3 – i	Li _{0.2} Co _{0.8} 0	90	80	SrTi0 ₃	1.8	400	1.3	1.7
3-j	なし	-				320	2.0	1.5
3-k	MgO	100	200	Pb (Ng _{1/3} ·Nb _{2/3}) _{0.3} Ti _{0.7} O ₃	2.1	9800	2.6	1.2
3-1	なし	-				7900	3.8	0.9
3 - m	Li _{0.2} Co _{0.8} 0	100	50	PbTiO ₃	2.0	240	2.2	1.2
3-n	なし	-				230	3.4	1.1
3 – o	MgO	40	100	Pb (Mg _{1/3} , Nb _{2/3})0 ₃	2.2	9500	2.0	1.3



[0072] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a NaCl type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium Ti (C3 H7 O)4 and Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0073] Furthermore, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained. [0074] (Example 4) nickel0.5 Fe 2.5O4 as a spinel type oxide thin film which carried out orientation on the Si substrate 51 in drawing 5 in the field (100) A film 52 is formed. This nickel0.5 Fe 2.5O4 The platinum film 53 as a metal electrode is formed on a film 52. Ba0.6 Sr0.4 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on this platinum film 53 in the field (100) The film 54 was formed and the platinum film 55 as a metal electrode is formed further.

[0075] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 4 is explained. In a start raw material, the nickel acetylacetonato of beta-diketone system metal complex {nickel(acac) 2 and H2 0, acac= C5 H7 O2}, Iron acetylacetonato {Fe (acac)3} barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2, DPM= C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and tetraisopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} were used.

[0076] Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at iron acetylacetonato and a carburetor 13 at the nickel acetylacetonato and the carburetor 18 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 130 degrees C, 235 degrees C, and 40 degrees C, respectively. bulbs 23, 24, 29, and 30 -- opening -- an argon carrier (carburetors 17 and 18 -- respectively -- a flow rate -- 20 SCCM) The steam of nickel acetylacetonato, the steam of iron acetylacetonato, and the oxygen (flow rate 15SCCM) as reactant gas are introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with 30SCCM(s). It is Nix Fe1-x O4 on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 which was made to generate plasma (power 1.4 W/cm2), reacted under reduced pressure (5Pa) for 4 minutes, and was heated at 550 degrees C. 90nm of films was formed and bulbs 23, 24, 29, and 30 were closed.

[0077] Nix Fe1-x O4 It takes out, after cooling Si substrate in which the film was formed, to a room temperature, and it is Nix Fe3-x O4 about a platinum thin film by rf magnetron-sputtering equipment. It formed on the film. Spatter conditions are plasma 40W, gas ** [of 1.0Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 25 minutes. In addition, the thickness of Pt film is 100nm.

[0078] And Pt/Nix Fe3-x O4 After cooling Si substrate in which the film was formed, to a room temperature, while attaching on the electrode 7 of ejection plasma CVD equipment and decompressing the inside of a reaction chamber by the exhaust air system 11, it heats at 600 degrees C. Pt/Nix Fe3-x O4 After Si substrate in which the film was formed was heated to 600 degrees C, Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened. by carrier gas (they are flow rates 25 and 30 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 15 minutes in plasma (power 1.4 W/cm2), and is Pt/NixFe1-x O4. It is Ba1-x Srx TiO3 on a film. About 1.9 micrometers of films are formed and it is Ba1-xSrx TiO3/Pt/Nix Fe3-x O4. The film was produced. And Ba1-x Srx TiO3/Pt/Nix Fe3-x O4 Formed Si substrate was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 4-a) was produced. Spatter conditions are plasma 50W, gas ** [of 1.4Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 15 minutes.

[0079] Moreover, because of comparison, it is Pt/Nix Fe3-x O4 on Si substrate. It is direct Ba1-x Srx TiO3, without producing a film. The thin film capacitor (sample-number 4-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0080] the thin film capacitor (4-a) analyzed by the electron probe microanalyzer (EPMA) -- and (4-b) each composition of a dielectric layer was Ba0.6 Sr0.4 TiO3 moreover, composition of the spinel type oxide thin film of a thin film capacitor (4-a) -- nickel0.5 Fe 2.504 it was.

[0081] the thin film capacitor (4-a) measured by the LCR meter -- and (4-b) the thin film capacitor (4-a) was 4100 or 1.8%, respectively, and the thin film capacitor (4-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2100 or 1.8%, respectively For a thin film capacitor (4-a) and (4-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (2-a) were [1.7 MV/cm and the thin film capacitor (2-b) of direct-current breakdown voltage

11.2 MV/cm.

[0082] It is nickel0.5 Fe 2.5O4 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / next / to Si substrate top]. A film, Pt film, and Ba0.6 Sr0.4 TiO3 A film, and Ba0.6 Sr0.4 TiO3 / Pt/nickel0.5 Fe 2.5O4 The film was formed and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, it is nickel0.5 Fe 2.5O4. Orientation of the film was carried out to the field (100). Moreover, Pt film was non-orientation. And they are Ba0.6 Sr0.4 TiO3 / Pt/nickel0.5 Fe 2.5O4 by using the orientation (100) film of Pt as a ground film. Ba0.6 Sr0.4 TiO3 in a film Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

[0083] The scanning electron microscope of a high resolution is used and they are Ba0.6 Sr0.4 TiO3 / Pt/nickel0.5 Fe 2.5O4. The membranous fracture surface and a membranous front face were observed. Consequently, Ba0.6 Sr0.4TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.22 micrometers.

[0084] Ba1-X SrX TiO3 from which the case where the film of composition other than the above is used as a spinel type oxide film, and the composition as a dielectric thin film differ The case where a film is used, Pb {(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O3 When a film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned spinel type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 4.

[Table 4]

	スピネル型					l -	<u></u>	
試料	酸化物下地層		Pt膜	ペロプスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
番号	組成	膜厚	膜厚	組 成	膜厚	比誘電华	tano	直流破壞電圧
4 - a	N1 _{0.5} Fe _{2.5} 0 ₄	90	100	Ba _{0.6} Sr _{0.4} Ti0 ₃	1.9	4100	1.8(%)	I.7(MV/cm)
		(na)	(nm)		(ma)			
4 - b						2100	1.8	1.2
4-c	Co ₃ O ₄	150	70	ВаТі03	0.7	1600	2.0	1.6
4 – d	なし	-]			1050	3.2	1.1
4 – e	MgA1 ₂ 0 ₄	200	150	SrTiO ₃	2.0	360	1.3	1.9
4 – f	なし	-				200	2.7	.1.4
4 - g	Zn _{0.1} Fe _{0.9} 0 ₄	120	80	Ba _{0.3} Sr _{0.7} TiO ₃	1.0	1200	2.5	1.7
4 – h	なし	-				920	3.4	1.3
4 – i	Mn _{0.2} Fe _{2.8} 0 ₄	320	F00	Pb(Mg _{1/3} .Nb _{2/3}) _{0.4} Ti _{0.6} O ₃	3.8	B400	2.4	1.8
4 – j	なし	-			Ì	7000	2.9	1.4
4 – k	Co _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	100	60	PbT10 ₃	1.8	290	2.0	1.5
4-1	なし	_			ŀ	140	3.8	1.2
4 - m	Co304	160	50	Pb(Ng _{1/3} ·Nb _{2/3})0 ₃	2.0	1000	2.1	1.0
4 – n	なし	-		<u>. </u>		7800	4.5	0.7

(備考)

4-a, c, e, g, i, k, mは本実施例

4-b. d. f, h, j, l, nは比較例

[0086] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a spinel type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium Ti (C3 H7 O)4 and Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of

niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0087] Furthermore, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained. [0088] In drawing 6, the platinum substrate 61 as a metal electrode is formed. (Example 5) On this platinum substrate 61, the NiO film 62 as a NaCl type oxide thin film which carried out orientation to the field (100) is formed. Ba0.7 Sr0.3 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on this NiO film 62 in the field (100) The film 63 was formed and the platinum film 64 as a metal electrode is formed further.

[0089] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 6 is explained. First, after attaching a platinum substrate (Pt film / Si substrate) in the electrode 7 of the substrate heating heater viscus of the plasma CVD equipment shown in drawing 2 and heating it at 600 degrees C, a NaCl oxide thin film and a perovskite type dielectric thin film are produced. Below, production of the NaCl oxide thin film by plasma CVD and a perovskite type dielectric thin film is explained in detail. As a start raw material, the nickel acetylacetonato {nickel(acac) 2 and H2 0, acac=C five H7O2}, the barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2 and DPM=C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and isopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} of beta-diketone system metal complex were used. Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, isopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at the nickel acetylacetonato and the carburetor 13 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 235 degrees C, 240 degrees C, and 40 degrees C, respectively. Open bulbs 23 and 29 and the oxygen (flow rate 10SCCM) as the steam and reactant gas of nickel acetylacetonato is introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with an argon carrier (flow rate 20SCCM). Plasma was generated (power 1.4 W/cm2), it reacted under reduced pressure (5Pa) for 1 minute, 20nm of NiO films was formed on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 heated at 600 degrees C, and bulbs 23 and 29 were closed.

[0090] Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened without continuing furthermore and breaking a vacuum. by carrier gas (they are flow rates 25 and 25 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and isopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 16 minutes in plasma (power 1.4W/cm2), and is Ba1-X SrX TiO3 on a NiO film. 2 micrometers of films were formed and Ba1-X SrX TiO3 / NiO film was produced. And the ground substrate in which Ba1-X SrX TiO3 / NiO was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 6-a) was produced. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.5Pa of gas **, and spatter time 15 minutes.

[0091] Moreover, it is direct Ba1-X SrX TiO3, without producing a NiO film on the platinum film formed on Si substrate by the spatter for comparison. The thin film capacitor (sample-number 6-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0092] the place which analyzed film composition by the electron probe microanalyzer -- a thin film capacitor (6-a) and (6-b) any -- a dielectric layer -- Ba0.7 Sr0.3 TiO3 it was .

[0093] the thin film capacitor (6-a) measured by the LCR meter -- and (6-b) the thin film capacitor (6-a) was 4300 or 1.5%, respectively, and the thin film capacitor (6-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2700 or 1.9%, respectively For a thin film capacitor (6-a) and (6-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (6-a) were [1.9 MV/cm and the thin film capacitor (6-b) of direct-current breakdown voltage 1.6 MV/cm.

[0094] Next, it is NiO film and Ba0.7Sr0.3 TiO3 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / to a platinum substrate top]. The film, and the Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were formed, and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, orientation of the NiO film was carried out to the field (100). And Ba0.7 Sr0.3 TiO [in / a Ba0.7 Sr0.3 TiO3/NiO film / by using the orientation (100) film of NiO as a ground film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate. [0095] The fracture surface and the front face of Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were observed using the scanning electron microscope of a high resolution. Consequently, Ba0.7 Sr0.3 TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.20 micrometers.

[0096] The case where Co oxide film and Mg oxide film are used as a NaCl type oxide film in addition to the above-mentioned nickel oxide, Ba1-X SrX TiO3 from which composition differs as a dielectric thin film The case where a film is used, When Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy O3 film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned NaCl type oxide film as a ground layer. Moreover, instead of the NaCl type oxide film, when a spinel type oxide thin film was used, the thin film capacitor which shows a good property similarly was obtained. A typical result is shown in Table 5.

[0097]

[Table 5]

12 of 14 2/13/03 8:48 AM

科話	下地層		ペロプスカイト型誘電体階		薄膜コンデンサ電気特性			
番号	組成	膜厚	組成	膜厚	比誘電率	t am ô	直流破壊電圧	
5 - a	Nio	20 (nm)	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	2.0	4300	1.5(%)	1.9(MV/cm)	
5-b	なし	<u> </u>		(pm)	2700	1.9	1.6	
5 - c	Li _{0.3} Ni _{0.7} O	50	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3}) _{0.3} Ti _{0.7} O ₃	1.0	10000	2.1	1.4	
5 ~ d					8600	3.4	1.0	
5 – e	MgO	15	BaT10 ₃	4.0	1900	2.0	1.5	
5 – f	なし	_			1600	2.7	1.0	
5-g	CoO	30	SrTiO ₃	1.9	370	1.8	2.1	
5-h	なし	-			290	2.2	1.9	
5- i	Li _{0.1} ‰ _{0.9} 0	100	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	0.5	3500	1.8	2.0	
5-j	なし	-			3000	1.9	2.0	
5-k	Co ₃ 0 ₄	40	Pb (Mg _{1/3} , Nb _{2/3}) _{0.2} Ti _{0.8} 0 ₃	0.5	11000	2.5	1.0	
5 – 1	なし	-			9600	3.9	0.8	
5-m	Ni _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	90	Ba _{0.8} Sr _{0.7} Ti0 ₃	1.0	1200	2.4	1.7	
5-n	なし	_		İ	920	3.5	1.4	
5-o	MgA 1 2 0 4	25	PbTiO ₃	1.8	290	2.1	1.7	
5-p	なし	_			150	3.6	1.2	
5-q	Zn _{0.5} Fe _{2.5} 0 ₄	150	Pb(Mg _{1/3} ·Nb _{2/3})0 ₃	2.2	10000	2.0	1.1	
5-г	なし			ł	7600	4.0	0.8	
5 – s	Co _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	60	Pb (Mg _{1/3} -Nb _{2/3}) _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	1.8	11000	2.1	1.4	
5 – t	なし				1000	2.6	1.0	

(備考)

5-a, c, e, g, i, k, m, o, q, s は本実施例

5-b, d, f, h, j, l, n, p, r, tは比較例

[0098] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a NaCl type oxide film and a spinel type oxide thin film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, It is Ti (C3 H7 O)4 to Sr (DPM)2 and the source of titanium in the source of strontium. And Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0099] Moreover, as a metal-electrode substrate, when metal-electrode material other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained.

[0100] An example of the external view of a thin film capacitor is shown in drawing 7. After producing by the above-mentioned

method, a substrate is cut to 3.3mmx1.6mm. And the metal lead wire 75 is soldered on each electrode, and the mould of the whole is carried out by the epoxy system resin 76. The capacity of this capacitor was 100pF. Moreover, for 71, as for a NaCl type oxide film or a spinel type oxide thin film, and 73, in <u>drawing 7</u>, a metal-electrode substrate (platinum substrate) and 72 are [a perovskite type dielectric thin film and 74] metal electrodes (platinum film). [0101]

[Effect of the Invention] According to this invention, a lower electrode is formed directly or indirectly on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate as explained above. It is the thin film capacitor by which a dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. The aforementioned dielectric thin film layer is a perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation to the field (100). And by having at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to one below the aforementioned dielectric thin film layer of portions (100) The thin film capacitor which shows high crystallinity and a high stacking tendency from the early stages of membrane formation can be obtained cheaply, and the thin film capacitor which enables miniaturization and large capacity-ization can be realized.

[0102] Next, according to the composition of the manufacture method of the thin film capacitor of this invention, the aforementioned thin film capacitor can be manufactured rationally efficiently.

[Translation done.]